

Synthese und Charakterisierung
des 2, 3, 5, 6 -Tetramethylen-
1, 4-Cyclohexandiyls
(1, 2, 4, 5-Tetramethylenbenzols)

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Abteilung für Chemie
der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von
Reinhard Langer
aus Hermülheim

Bochum 1987



Synthese und Charakterisierung
des 2, 3, 5, 6 -Tetramethylen-
1, 4-Cyclohexandiyls
(1, 2, 4, 5- Tetramethylenbenzols)

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Abteilung für Chemie
der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von
Reinhard Langer
aus Hermülheim

Bochum 1987

Tag der Disputation:

17. Juli 1987

Referent:

Professor Dr. W. R. Roth

Koreferent:

Professor Dr. W. Kirmse

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom April 1985 bis Februar 1987 im Institut für Organische Chemie I der Ruhr-Universität Bochum durchgeführt.

Herrn Professor Dr. W.R. Roth, danke ich für das Thema dieser Arbeit, das stets gezeigte Interesse und die großzügige Unterstützung bei der Durchführung.

INHALTSVERZEICHNIS

Seite

1. EINLEITUNG	1
2. FÜR MONIKA	4
2.1. Einführung	4
2.2. Einführung in die Welt der Musik	5
2.3. Einführung in die Welt der Musik	12
2.4. Einführung in die Welt der Musik	14
2.5. Einführung in die Welt der Musik	24
2.6. Einführung in die Welt der Musik	24
2.7. Einführung in die Welt der Musik	27
2.8. Einführung in die Welt der Musik	34
2.9. Einführung in die Welt der Musik	35
2.10. Einführung in die Welt der Musik	36

INHALTSVERZEICHNIS

Seite

1.	EINLEITUNG	1
2.	SYNTHESE VON 2,3,5,6-TETRAMETHYLEN-7-NORBORNANON	4
2.1	Synthese-Konzept	6
2.2	all-exo-2,3,5,6-Tetrakis(methoxycarbonyl)-7-(isopropyliden)-norbornan	8
2.3	all-exo-2,3,5,6-Tetrakis(hydroxymethyl)-7-(isopropyliden)-norbornan	12
2.4	all-exo-2,3,5,6-Tetrakis(chlormethyl)-7-(isopropyliden)-norbornan	14
2.4.1	Durch Umsetzung mit Thionylchlorid	14
2.4.2	Durch Umsetzung mit Dichlortriphenylphosphoran	16
2.5	2,3,5,6-Tetramethylen-7-(isopropyliden)-norbornan	17
2.6	Versuche zum oxidativen Abbau der Isopropyliden-Funktion des 2,3,5,6-Tetramethylen-7-(isopropyliden)-norbornans	19
2.6.1	Durch Ozonolyse	19
2.6.2	Durch Epoxidation	22

2.7	7,8-Epoxy-all-exo-2,3,5,6-tetrakis(chlormethyl)-7-(isopropyliden)-norbornan	22
2.7.1	Durch Umsetzung mit m-Chlorperbenzoesäure	22
2.7.2	Durch Oxidation mit Ozon	24
2.8	Versuch der Hydrolyse des 7,8-Epoxy-all-exo-2,3,5,6-tetrakis(chlormethyl)-7-(isopropyliden)-norbornans	24
2.9	7,8-Epoxy-2,3,5,6-tetramethylen-7-(isopropyliden)-norbornan	25
2.10	Versuche zur Eliminierung mittels o-Nitrophenylselenocyanid	28
2.11	Überlegungen zum weiteren Vorgehen	29
2.12	2exo, 3endo, 5exo, 6endo-Tetrakis(methoxycarbonyl)-7-(isopropyliden)-norbornan	32
2.13	2exo, 3endo, 5exo, 6endo-Tetrakis(hydroxymethyl)-7-(isopropyliden)-norbornan	35
2.14	2exo, 3endo, 5exo, 6endo-Tetrakis(chlormethyl)-7-(isopropyliden)-norbornan	36
2.15	Versuch des oxidativen Abbaus der Isopropyliden-Funktion des 2exo, 3endo, 5exo, 6endo-Tetrakis(chlormethyl)-7-(isopropyliden)-norbornans durch Ozonolyse	37
2.16	2exo, 3endo, 5exo, 6endo-Tetrakis(methoxycarbonyl)-7-norbornanon	38

2.17	2exo, 3endo, 5exo, 6endo-Tetrakis(methoxycarbonyl)-7-norbornanon-dimethylketal	39
2.18	2exo, 3endo, 5exo, 6endo-Tetrakis(hydroxymethyl)-7-norbornanon-dimethylketal	40
2.19	2exo, 3endo, 5exo, 6endo-Tetrakis(chlormethyl)-7-norbornanon-dimethylketal	42
2.20	2,3,5,6-Tetramethylen-7-norbornanon-dimethylketal	43
2.21	Versuche zur Ketalspaltung des 2,3,5,6-Tetramethylen-7-norbornanon-dimethylketals	45
2.22	Überlegungen zum weiteren Vorgehen	
2.23	2exo, 3endo, 5exo, 6endo-Tetrakis(hydroxymethyl)-7-norbornanol	50
2.24	2exo, 3endo, 5exo, 6endo-Tetrakis(chlormethyl)-7-norbornanol	53
2.25	Schützen der OH-Funktion in 2exo, 3endo, 5exo, 6endo-Tetrakis(chlormethyl)-7-norbornanol	54
2.25.1	Mit Ethylvinylether	55
2.25.2	Mit Dimethoxymethan	55
2.26	(Ethoxyethyl)-(2,3,5,6-Tetramethylen-7-norbornonyl)-ether	57
2.27	2,3,4,5-Tetramethylen-7-norbornanol	61
2.28	2,3,5,6-Tetramethylen-7-norbornanon	62
2.29	Zusammenfassung	65

3.	SPEKTROSKOPISCHE CHARAKTERISIERUNG DES MATRIXISOLIER- TEN 2,3,5,6-TETRAMETHYLEN-1,4-CYCLOHEXANDIYLS	67
3.1	UV/VIS- und IR-Spektren des Tetramethylenbenzols	68
3.2	ESR-Spektrum des Tetramethylenbenzols	77
4.	HYPERFLÄCHE DES TETRAMETHYLENBENZOLS	82
4.1	Thermolyse des 2,3,5,6-Tetramethylen-7-norbor- nanols	83
4.2	Thermolyse des Benzodicyclobutens	85
4.3	Enthalpiemulde des Tetramethylenbenzols	87
4.4	Hyperfläche des Tetramethylenbenzols	100
5.	ABFANGVERSUCHE	108
6.	DISKUSSION	114
7.	ZUSAMMENFASSUNG	117
8.	EXPERIMENTELLER TEIL	118
9.	ANHANG	156
10.	LITERATURVERZEICHNIS	190

1. Einleitung

Obwohl Diradikale seit langem als Intermediate photochemischer¹⁾ und thermischer²⁾ Reaktionen postuliert werden und somit eine zentrale Stellung in der mechanistischen organischen Chemie einnehmen, sind sie erst seit wenigen Jahren Gegenstand genauer Untersuchungen.

Definitionsgemäß versteht man unter einem Diradikal "ein Atom oder Molekül mit zwei entarteten oder nahezu entarteten Orbitalen, welche mit zwei Elektronen besetzt sind"³⁾. Je nach der Anordnung dieser Orbitale unterscheidet man zwischen Ein-(Carbenen) und Mehrzentrums-Diradikalen, wobei die letzte Gruppe weiter in nichtkonjugierte (z.B. 1,3-Cyclopentandiyl) und konjugierte Diradikale (z.B. Trimethylenmethan) zerfällt.

Nach der Hund'schen Regel⁴⁾ sollten Diradikale generell einen Triplett-Grundzustand besitzen, wie er auch beim Überwiegenden Teil der untersuchten Vertreter dieser Stoffklasse gefunden wird (z.B. Methylen⁵⁾, Sauerstoff, Trimethylenmethan⁶⁾, Dimethylen-cyclobutan⁷⁾, 1,3-Benzochinodimethan⁸⁾, 1,8-Naphthochinodimethan⁹⁾).

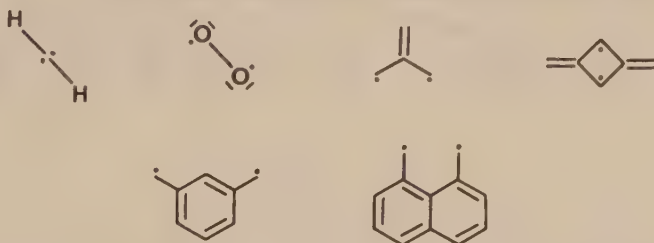


Abb. 1 Diradikale mit Triplett-Grundzustand

Eine genauere Analyse hat jedoch ergeben, daß die Hund'sche Regel nicht für alle Diradikale gültig sein sollte. Hier sind es vor allem die "disjoint" Diradikale, Moleküle, deren NBOs kein AO gemeinsam haben¹⁰⁾, die einen Singulett-Grundzustand besitzen sollten. Borden und Davidson^{10a)} konnten zeigen, daß generell

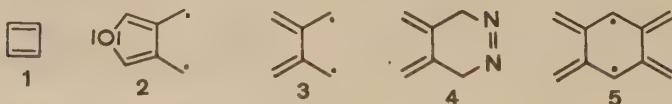


[4n]Annulene und ungesättigte alternierende nicht-Kekulé-Systeme mit gleicher Anzahl an gesternten und nicht-gesternten Atomen dieser Klasse zuzuordnen sind. In diesem Zusammenhang gibt Ovchinnikov eine einfache Beziehung an, mittels der man für alternierende Kohlenwasserstoffe nur aus der Differenz der gesternten und ungestersten Atome die Grundzustandsmultiplizität vorhersagen kann^{10b)}.

$$s = \frac{|n^* - n|}{2}$$

Wobei s die Spinquantenzahl und n^* bzw. n die Anzahl der gesternten bzw. nicht-gesternten Atome ist.

Die experimentelle Überprüfung dieser Vorhersage ist bisher nur in wenigen Fällen möglich gewesen. Für das Cyclobutadien (1) wird in der Tat ein den Erwartungen entsprechender Singulett-Grundzustand beobachtet¹¹⁾. Desgleichen zeigt auch das Diyl (2) kein ESR-Signal¹²⁾ und besitzt nach jüngsten ¹³C-NMR-Untersuchungen¹³⁾ einen Singulett-Grundzustand.

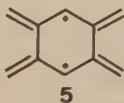


Widersprüche zu den theoretischen Vorhersagen ergaben sich jedoch für das Tetramethylenethan (TME) (3), für das aufwendige Rechnungen eine Begünstigung des Singulettzustandes unabhängig vom Dihedralwinkel zwischen den planaren Allyleinheiten erwarten lassen¹⁴⁾.

Im Gegensatz zu dem berechneten adiabatischen Singulett-Triplett-Abstand von 1,7 kcal/mol steht die Beobachtung von Dowd¹⁵⁾, daß (4) nach Bestrahlung in einer Methyl-THF-Matrix ein Triplett-Spektrum liefert, dessen Temperaturabhängigkeit streng dem Curie-

Weiß'schen Gesetz folgt und somit für (3) einen Triplett-Grundzustand wahrscheinlich macht. Dieser Widerspruch zu den theoretischen Vorhersagen war von Borden¹⁴⁾ dahingehend erklärt worden, daß die berechnete ohnehin kleine Begünstigung des Singulett-Zustandes zwar nicht der Wirklichkeit entspricht, aber der experimentelle Fehler bei der Untersuchung der Temperaturabhängigkeit von ESR-Signalen zur Zeit noch zu groß ist, um die Vorhersage eines Singulett-Grundzustand für TME (3) zu widerlegen.

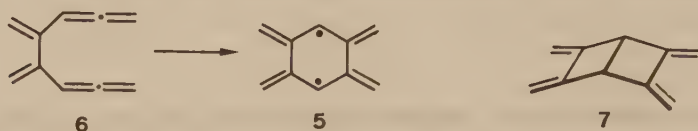
Um diesem Einwand zu entgehen und um einen kritischen Test auf die Theorie der Grundzustandsmultiplizität von Diradikalen durchzuführen, soll in der vorliegenden Arbeit das 2,3,5,6-Tetramethylen-1,4-cyclohexandiyl (Tetramethylenbenzol, TMB) (5) untersucht werden, für das hochrangige ab initio Rechnungen einen um 5-7 kcal/mol stabilisierten Singulett-Grundzustand voraussagen¹⁶⁾. Diese Energiedifferenz ist hinreichend groß, um experimentelle Unsicherheiten bezüglich der Linearität des Curie-Plots auszuschließen. Ferner werden für beide Multiplizitäten des TMBs deutlich zu unterscheidende UV-Spektren vorausgesagt, so daß eine eindeutige Charakterisierung des 2,3,5,6-Tetramethylen-1,4-cyclohexandiyls (5) möglich sein sollte.



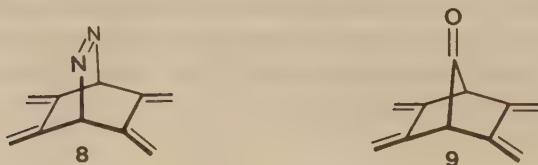
Ziel der vorliegenden Arbeit war, einen photochemischen Zugang zum Tetramethylenbenzol (5) zu erschließen, um seine spektroskopische Untersuchung unter Matrix-Bedingungen zu ermöglichen.

2. Synthese von 2,3,5,6-Tetramethylen-7-norbornanon

Tetramethylenbenzol (5) war erstmals von Bartmann sowie Stevermann¹⁷⁾ durch thermische Umlagerung des Bisallens (6) gewonnen worden.



Eine weitere Vorstufe für die thermische Generierung von (5) stellt der Bicyclus (7) dar, den Wörsdörfer¹⁸⁾ vergeblich versuchte darzustellen.



Zur photochemischen Generierung von (5) bieten sich sowohl die Diazaverbindung (8) als auch das Keton (9) an; wie die Zusammenstellung in Tab. 1 zeigt, sind analoge Systeme wiederholt erfolgreich der photochemischen Fragmentierung unterworfen worden.

Im Hinblick auf die allgemein geringe thermische Stabilität von Diazaverbindungen und ihre dadurch bedingte schlechte Handhabbarkeit sollte das Keton (9) die besseren Voraussetzungen für die Generierung des Diradikals (5) besitzen und wurde daher als Syntheseziel gewählt.

Lit.	Diazavorstufe	Diradikal	Ketonvorstufe	Lit.
[15]	 4	 3	 10	[19]
[20]	 11	 12	 13	[21]
[22]	 14	 15		
[23]	 16	 17	 18	[24]
[7]	 19	 20	 21	[25]

Tab. 1

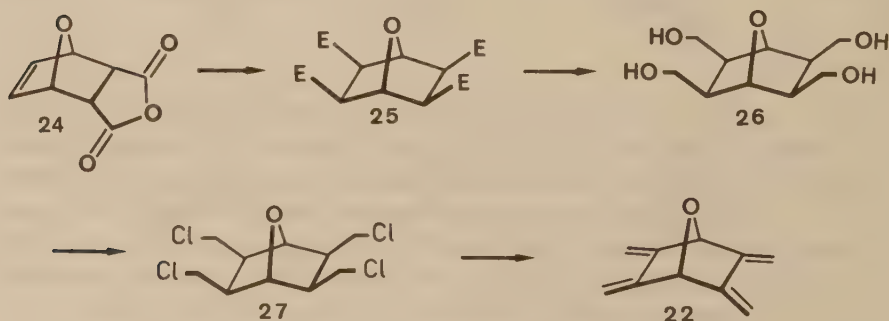
Beispiele für die photochemische Generierung von Diradikalen

2.1 Synthese-Konzept

Das Zielmolekül (9) hat eine enge strukturelle Verwandtschaft zu den Tetramethylenbornan-Systemen (22) und (23), deren Darstellung P. Vogel in den letzten Jahren gelang²⁶⁾.



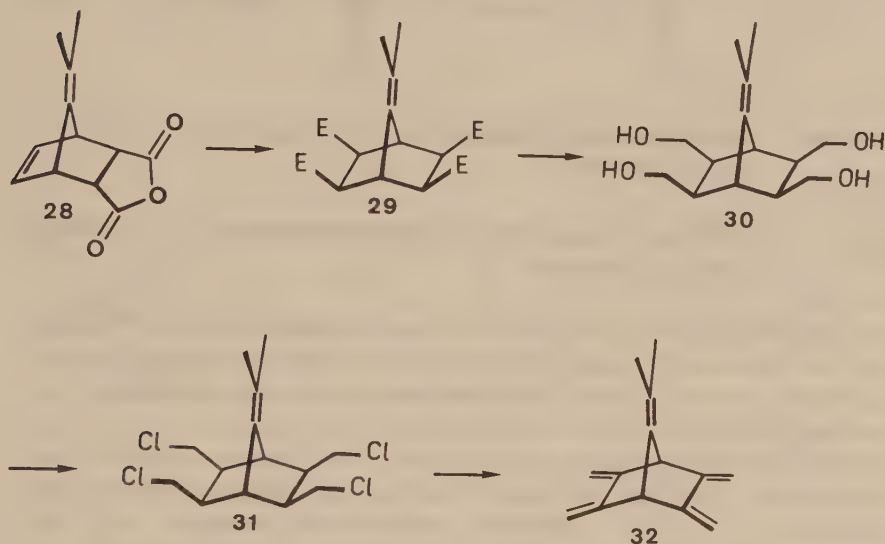
Schema 1 zeigt die Vogel'sche Synthesesequenz zur Darstellung des 2,3,5,6-Tetramethylen-7-oxanorbornans (22)²⁷⁾. Die ursprünglichen Probleme beim Aufbau des tetrasubstituierten Norbornansystems konnten von Vogel durch die Anwendung der doppelten Methoxycarboxylierung (24→25) nach Stille²⁸⁾ elegant umgangen werden. Zur Einführung der vier Exomethylengruppen bewährte sich besonders die Überführung der Ester- in Chlormethyl-Gruppen mit abschließender Dehydrohalogenierung durch Kalium-tert.-butylat in Tetrahydrofuran.



Schema 1

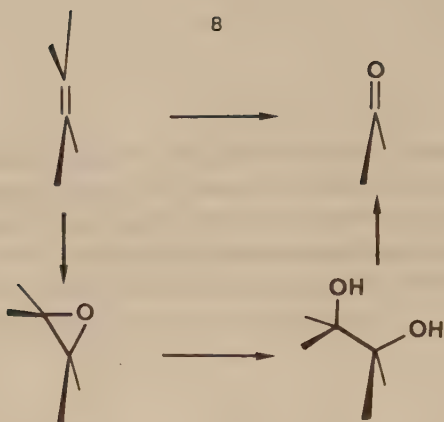
Synthese von (22), Gesamtausbeute 64%²⁷⁾

Es erscheint naheliegend, die Synthese von (9) eng an diesen, von Vogel erprobten Weg anzulehnen (Schema 2). Als Ausgangspunkt wurde das gut zugängliche MSA-Addukt des Dimethylfulvens (28)²⁹⁾ gewählt, dessen Isopropyliden-Gruppe als Synthons für die gewünschte Carbonylfunktion dient (Schema 3).



Schema 2 Syntheseplan zur Generierung der potentiellen Keton-Vorstufen (31) und (32)

Die Einführung der Carbonylgruppe in die 7-Position sollte direkt durch Ozonolyse oder indirekt durch Hydroxylierung (bzw. Epoxydierung) mit nachfolgender oxidativer Spaltung möglich sein. Dies sollte augenscheinlich am günstigsten auf der Stufe des Tetrachlorids (31) geschehen, aber u.U. unter Ausnutzung des Elektrodenreichtums der tetrasubstituierten Doppelbindung auch auf der Stufe des Pentaens (32) erfolgreich durchzuführen sein.

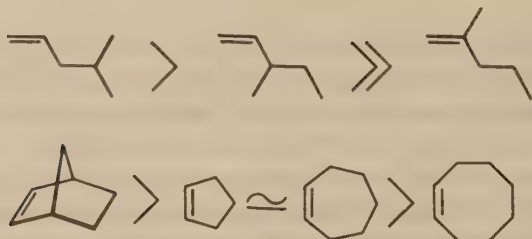


Schema 3 Umwandlungsmöglichkeiten der Isopropyliden- in die Carbonyl-Funktion

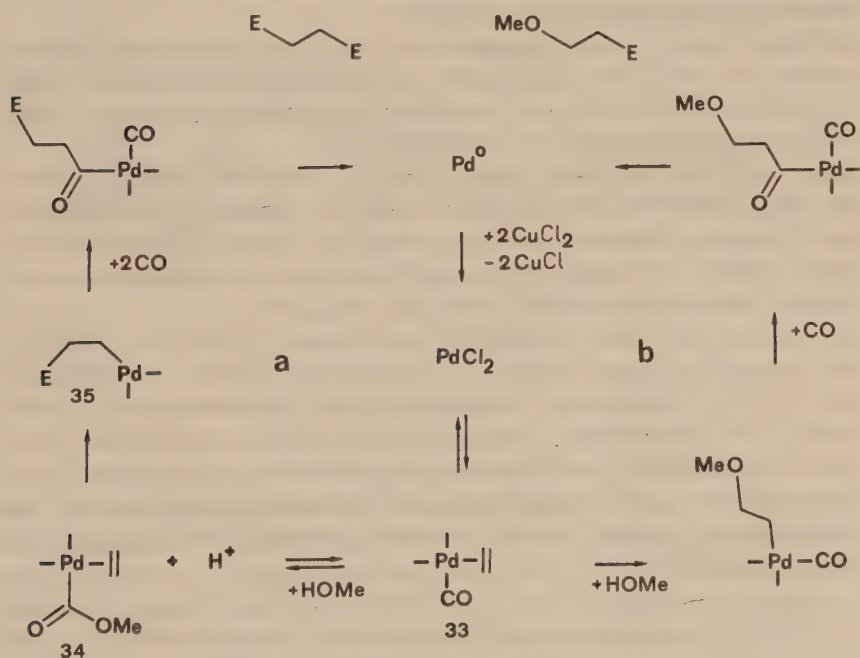
2.2 all-exo-2,3,5,6-Tetrakis(methoxycarbonyl)-7-(isopropyliden)-norbornan

Die Betrachtung der Stille'schen Untersuchungsergebnisse²⁸⁾ zeigte, daß die exocyclische Doppelbindung in (28) die palladiumkatalysierte Carbonylierung überstehen müßte. Die Geschwindigkeit der palladiumkatalysierten Carbonylierung von Olefinen ist danach sowohl von der Spannung als auch vom Substitutionsgrad der Doppelbindung abhängig und steigt mit der Spannungsenergie der Doppelbindung an. Eine Erhöhung des Substitutionsgrades hat die gegenteilige Wirkung und führt zu einem deutlichen Absinken der Reaktionsgeschwindigkeit (Abb. 2).

Abb. 2 Reaktivitätsabstufung unterschiedlicher Doppelbindungen bei der Methoxycarbonylierung²⁸⁾.



Aber nicht nur die Reaktionsgeschwindigkeit auch das Reaktionsprodukt ist von den Doppelbindungseigenschaften abhängig. So reagieren gespannte Doppelbindungen unter Bildung von Diestern, während endständige Doppelbindungen dies nur im basischen Milieu tun, in saurer Umgebung bilden sie β -Methoxyester. Stille und James erklären dies durch die im Schema 4 gezeigten konkurrierenden katalytischen Cyclen a und b.



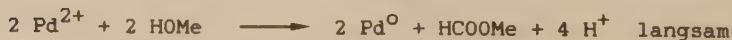
Schema 4 Katalytische Cyclen der Methoxycarbonylierung: Cyclus a führt zu Bismethoxycarbonyladdukten, Cyclus b zu β -Methoxyestern²⁸⁾

Cyclus a beginnt mit einem pH-Wert abhängigen schnellen Gleichgewicht, bei dem sich ein "Methylat-Ion" an den aktivierten Carbonylkohlenstoff des Komplexes (33) addiert, während Cyclus b durch die sehr langsame Addition an das komplexierte Olefin in (33) eingeleitet wird. Die während der Reaktion gebildete Salzsäure drängt nun das den Cyclus a einleitende Gleichgewicht soweit zurück, so daß nur gespannte Olefine ausreichend schnell über die kleine Konzentration an (34) zu (35) abreagieren, während α -Olefine in den Cyclus b ausweichen. Abpuffern des pH-Wertes mit Natriumpropionat führt dazu, daß auch α -Olefine zum Bismethoxycarbonyl-Addukt reagieren.

Ist das Olefin nicht gespannt und wird der Substitutionsgrad erhöht, so verringert sich nicht nur die Reaktionsgeschwindigkeit beträchtlich, es wird auch bevorzugt Hydridverschiebung im Zuge der Addition beobachtet (1.3-Addition)²⁸⁾.

Alles in allem kann man sagen, daß die gespannte Doppelbindung des Norbornens (28) an der Spitze und die ungespannte vierfach substituierte Exomethyldoppelbindung am Ende der Reaktivitätskala stehen, in azidem Milieu sollte daher die gespannte Doppelbindung um Größenordnungen schneller reagieren.

Nach der Stille'schen Vorschrift werden i.all. 1/20 eq. PdCl_2 , 1 eq. Olefin und 4 eq. CuCl_2 (als Reoxidationsmittel) in Methanol unter 3-15 Atmosphären Kohlenmonoxid bei Raumtemperatur umgesetzt. Der Überschuß an Reoxidationsmittel wird durch zwei mit der Carbonylierung konkurrierende Nebenreaktionen erzwungen, die sehr schnell erfolgende Oxidation von Kohlenmonoxid zu CO_2 in Gegenwart von Wasser und die langsame Oxidation von Methanol zu Methylformiat²⁸⁾.



Wie schon erwähnt, gelang Vogel et.al., das Furan-MSA-Addukt (24) bei Raumtemperatur unter 4 atm. Kohlenmonoxid mit 92%iger Ausbeute zum all-exo Tetraester (25) umzusetzen. Dabei stellte sich heraus, daß Palladium auf Aktivkohle (10%) als Katalysator erheb-

lich aktiver und effizienter ist als das ursprüngliche PdCl_2 ²⁷⁾. Setzt man nach Literaturvorschrift²⁹⁾ gewonnenes exo-Dimethylfulven-MSA-Addukt unter den Vogel'schen Bedingungen in einer Pyrex-Druckflasche (Apparatur siehe experimenteller Teil) um, so kann kein nennenswerter Umsatz beobachtet werden, erst beim Erwärmen auf 50-60°C setzt eine zügige Kohlenmonoxidaufnahme ein.



Der Fortgang und das Ende der Reaktion können anhand der Aufnahmegeschwindigkeit des Kohlenmonoxids verfolgt werden. Nach etwa 3 Stunden ist die Kohlenmonoxid-Aufnahme beendet, und die auf Raumtemperatur abgekühlte Reaktionsmischung kann vorsichtig entspannt werden, dabei entweicht unter kräftigem Aufschäumen HCl und Kohlenmonoxid aus der übersättigten Lösung. Wässrigextraktives Aufarbeiten und anschließende Kristallisation aus wenig Essigester bei -20°C liefert (29) in blaßgelben würfelförmigen Kristallen. Die Ausbeute betrug durchschnittlich 70%. Das einfache NMR-Spektrum mit vier Singulets im Verhältnis 1:2:3:6 zeigt die all-exo-Konfiguration von (29) an.

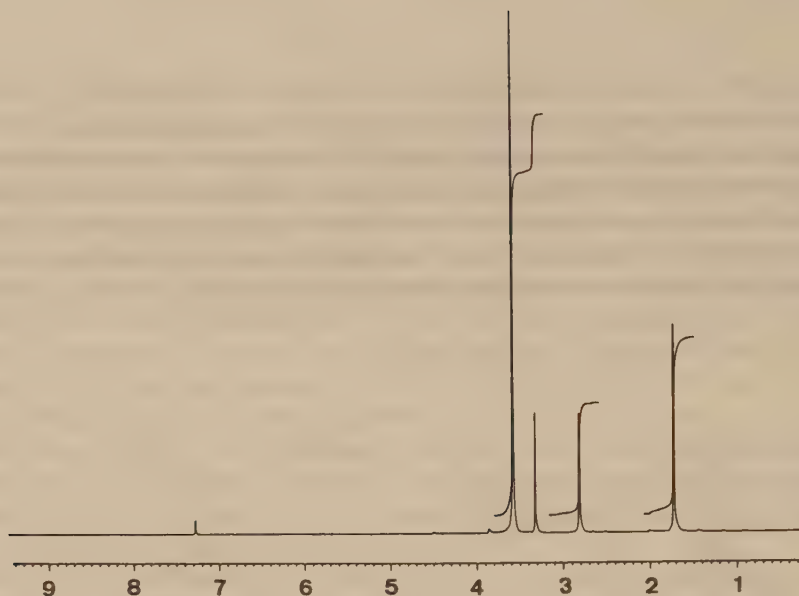
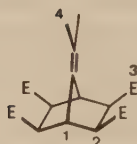


Abb. 3 ^1H -NMR-Spektrum von (29) (CDCl_3 , 80 MHz)



HC1] (3,31ppm, s, 2P)

HC2] (2,81ppm, s, 4P)

HC3] (3,60ppm, s, 12P)

HC4] (1,72ppm, s, 6P)

2.3 all-exo-2,3,5,6-Tetrakis(hydroxymethyl)-7-(isopropyliden)-norbornan

Die Reduktion der vier Esterfunktionen mit Lithiumaluminiumhydrid geht erwartungsgemäß glatt. Die Umsetzung erfolgt durch langsame Zugabe einer Lösung von (29) in Tetrahydrofuran zu einer auf -15°C gekühlten Lithiumaluminiumhydrid-Tetrahydrofuran-Suspension. Die Mischung wird anschließend 3 Stunden unter Rückfluß gekocht und mit wenig gesättigter Magnesiumsulfat-Lösung hydrolysiert. Es ist wichtig, die hydrolysierte Suspension noch etwa 1 Stunde unter Rückfluß zu halten, damit der anorganische Niederschlag eine körnige Konsistenz annimmt. Eine wässrige Aufarbeitung des hydrophilen Alkohols verbietet sich wegen seiner guten Wasserlös-

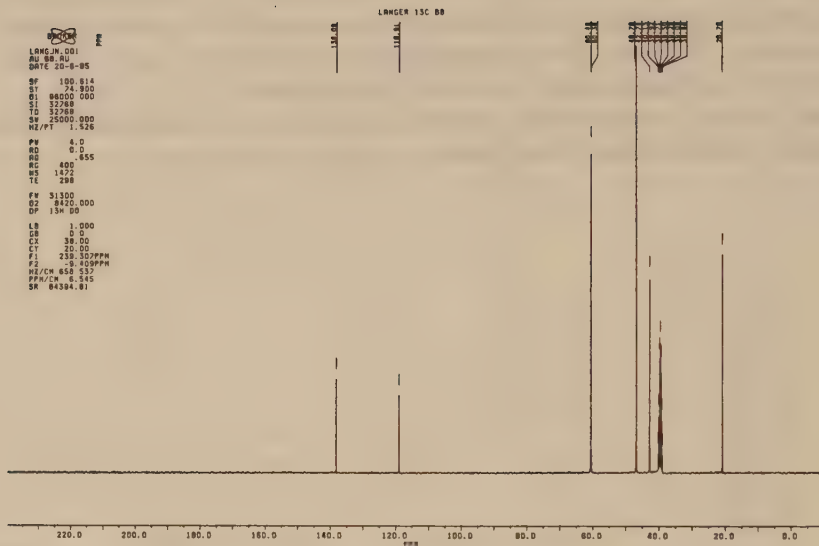
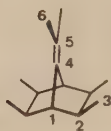


Abb. 5 ^{13}C -NMR-Spektrum von (30) (DMSO-d_6 , 400 MHz)



C[1,2]	(42,74ppm, 46,78ppm)
C[3]	(66,49ppm)
C[4,5]	(118,91ppm, 136,09ppm)
C[6]	(20,76ppm)

2.4 all-exo-2,3,5,6-Tetrakis(chlormethyl)-7-(isopropyliden)-norbornan

2.4.1 Durch Umsetzung mit Thionylchlorid

Im Gegensatz zum all-exo-Alkohol (26) erweist sich die Umsetzung von (30) mit Thionylchlorid in Pyridin als äußerst problematisch. Während (26) erst bei Temperaturen über 70°C starke Zersetzung zeigt, darf bei (30) die Reaktionstemperatur nicht über 50°C ansteigen. Nach 48stündiger Umsetzung, wässrigextraktivem Aufar-

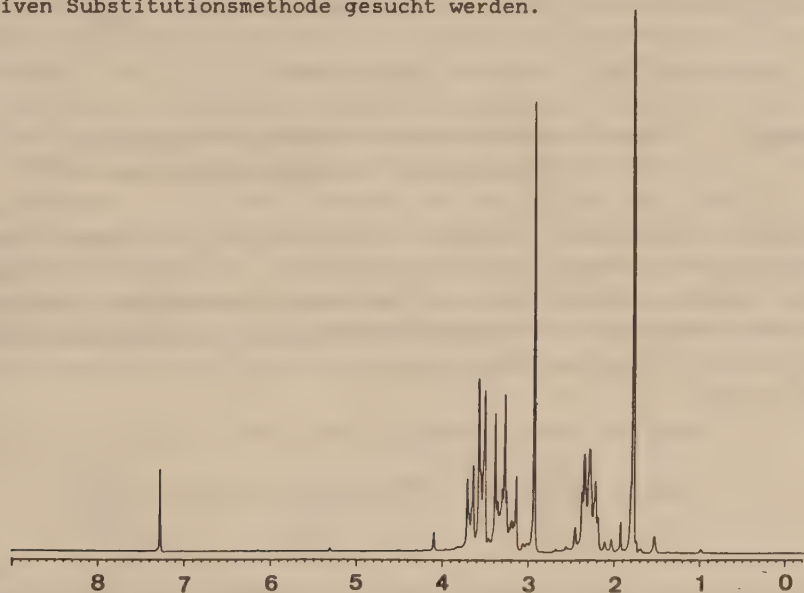
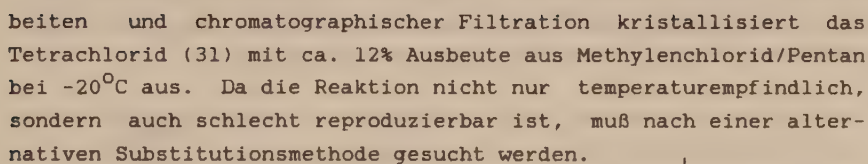
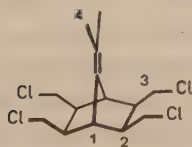


Abb. 6 ^1H -NMR-Spektrum von (31) (CDCl_3 , 80 MHz)

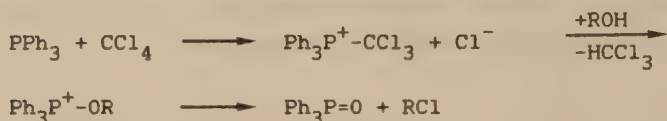


- HC1] (2,92ppm, s, 2P)
HC2] (2,2-2,5ppm, m, 4P)
HC3] (3,1-3,7ppm, s, 8P, diast.)
HC4] (1,78ppm, s, 6P)

2.4.2 Durch Umsetzung mit Dichlortriphenylphosphoran

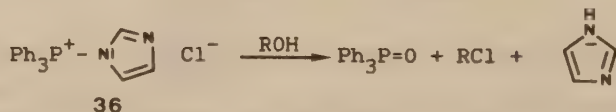
Lee und Nolan konzipierten 1966 in Anlehnung an die Arbusov-Reaktion ein neues zur Substitution primärer aliphatischer Hydroxylgruppen geeignetes Reagenz³⁰⁾.

Sterisch gehinderte primäre Alkohole wie Neopentanol können danach mit Triphenylphosphan in Tetrachlorkohlenstoff glatt und mit guten Ausbeuten in das Chlorid überführt werden. Der Reaktionsmechanismus wird wie skizziert angenommen (Schema 5).



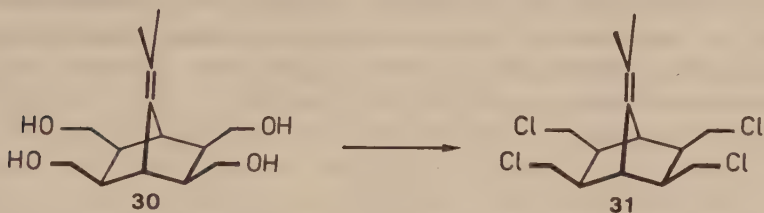
Schema 5 Reaktionsmechanismus der Hydroxid-Substitution mit Triphenylphosphan in Tetrachlorkohlenstoff³⁰⁾

Garegg und Samuelsson³¹⁾ gelang diese Reaktion durch Zugabe von Imidazol auf sekundäre Alkohole auszuweiten. Als etwas reaktiver aber genauso schonend wird von ihnen eine Mischung von Dichlortriphenylphosphoran und Imidazol beschrieben. Es wird angenommen, daß beide Systeme das Phosponiumchlorid (36) als reaktive Spezies bilden.



Die Substitution von primären Hydroxylgruppen nach Samuelsson und Garegg verläuft im allgemeinen bei Raumtemperatur, während sekundäre OH-Gruppen unter Inversion bei Temperaturen um 70°C reagieren. Als Reaktionsmedium geben die Autoren eine Mischung aus Pyridin/Acetonitril (1:1) an, mit dem die Reagenzien eine homogene Phase bilden und im allgemeinen Ausbeuten über 60% liefern. Dieses speziell für die Nukleosid- und Zuckerchemie entwickelte

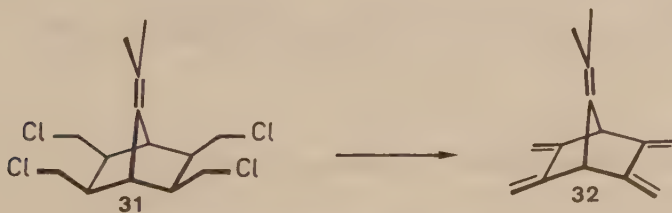
Reagenziensystem verspricht zur Konvertierung des Tetraalkohols (30) besser geeignet zu sein als die konventionelle Thionylchlorid-Methode.



19stündige Umsetzung von (30) mit Triphenylphosphan, Tetrachlorkohlenstoff, Imidazol im Verhältnis 1/4:2:10:4 bei 60°C erbrachte keine nachweisbare Bildung von (31). Erfolgreicher war die Umsetzung mit frisch generiertem Dichlortriphenylphosphoran. Rühren von (30) mit Dichlortriphenylphosphoran, Imidazol im Verhältnis (1/4:2:4) in Pyridin/Acetonitril liefert nach 2 Stunden bei 50°C wässrigextraktivem Aufarbeiten und Chromatographie das Tetrachlorid (31). Die Ausbeute ist mit 75% um den Faktor 6 besser als mit Thionylchlorid, ferner ist die Reaktionsführung unproblematisch.

Die für primäre Hydroxylgruppen etwas hohe Reaktionstemperatur weist auf eine gewisse sterische Hinderung der Substitution hin.

2.5 2,3,5,6-Tetramethylen-7-(isopropyliden)-norbornan



Die simultane Einführung der vier Exomethylengruppen in (31) erfolgt mit erwarteter Effizienz. Analog (27)²⁷⁾ gibt man einen 10fachen Überschuß Kalium-tert.-butylat zu einer auf 0°C ge-

kühlten Lösung von (31) in abs. Tetrahydrofuran und läßt unter Rühren auf Raumtemperatur auftauen.

Nach 13 Stunden bei Raumtemperatur wird mit Pentan wässrigextraktiv aufgearbeitet und getrocknet. Abziehen des Lösungsmittels liefert in quantitativer Ausbeute ein weißes Pulver, das anhand des einfachen NMR-Spektrums als das gewünschte Pentaen (32) identifiziert wurde.

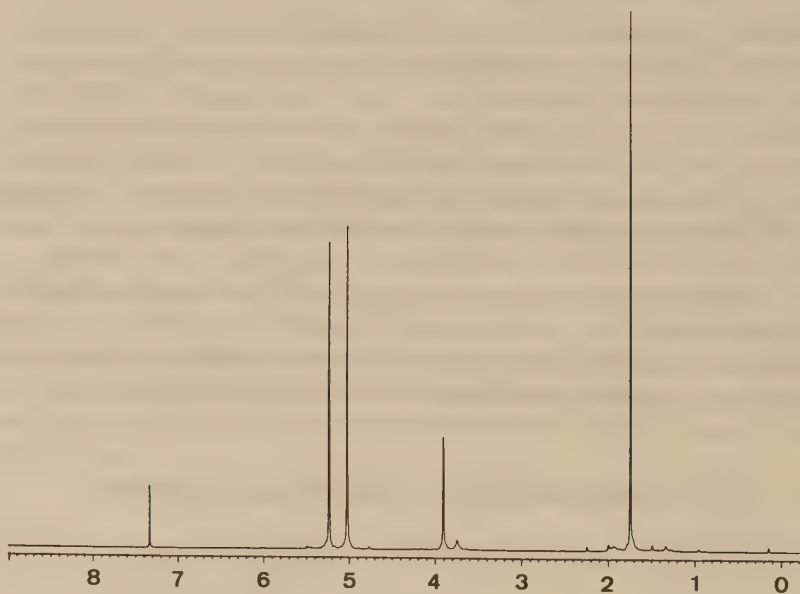
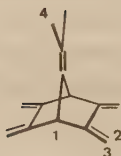


Abb. 7 ^1H -NMR-Spektrum von (32) (CDCl_3 , 80 MHz)



HC[1]	(3,85ppm, s, 2P)
HC[2]	(5,18ppm, s, 4P)
HC[3]	(4,97ppm, s, 4P)
HC[4]	(1,67ppm, s, 6P)

2.6 Versuche zum oxidativen Abbau der Isopropyliden-Funktion des 2,3,5,6-Tetramethylen-7-(isopropyliden)-norbornans

2.6.1 Durch Ozonolyse

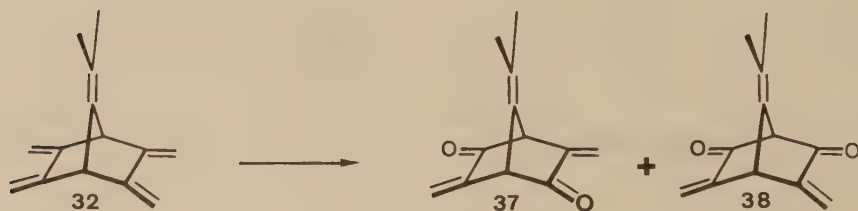
Wie Tab. 2 zeigt, sind die relativen Ozonolysegeschwindigkeiten verschiedener Doppelbindungen vom Elektronenreichtum abhängig und können sehr unterschiedlich sein. So konnte die relativ hohe Reaktionsgeschwindigkeit elektronenreicher Doppelbindungen durch Bertele und Schudel bei der Synthese des 4-Methylen-5-hexenals erfolgreich ausgenutzt werden³²⁾.

Tab. 2 Relative Ozonolysegeschwindigkeiten von Olefinen³³⁾

Olefin	k_{rel}
$\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}_2$	1
	74.000
	97.000
	200.000



Der Versuch, (32) analog durch partielle Ozonolyse in das bicyclischen Keton (9) zu überführen, scheiterte jedoch.



Läßt man -78°C kaltes ozongesättigtes Methylenchlorid zu einer -78°C kalten Lösung von (32) in Methylenchlorid tropfen und verfolgt die Reaktion dünnschichtchromatographisch, so sieht man, daß (32) kontinuierlich verschwindet und dafür eine neue Substanz gebildet wird ($\text{DC:SiO}_2, \text{H}_2\text{CCl}_2$). Nach vollendeter Umsetzung wurde Dimethylsulfid³⁴⁾ zugegeben und langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Chromatographische Filtration ($\text{SiO}_2, \text{HCCl}_3$) zur Abtrennung von Polymeren und vorsichtiges Einengen lieferte ein gelbes Öl. Wie das NMR-Spektrum zeigt, handelt es sich dabei wahrscheinlich um eine (1:1) Mischung der Ketone (37) und (38), auf deren weitere Charakterisierung verzichtet wurde.

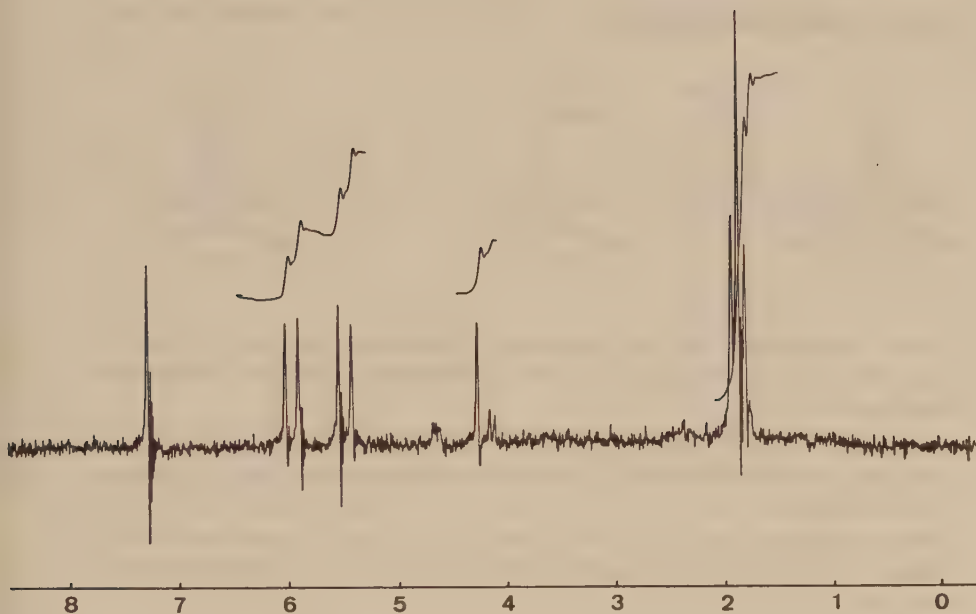
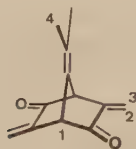
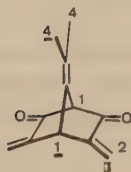


Abb. 8 ^1H -NMR-Spektrum von (37) und (38)
(1:1) (CDCl_3 , 60 MHz)

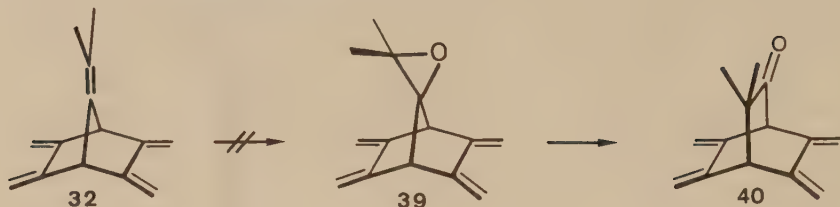


HC1]	(4,30ppm, s, 2P)
HC2]	(6,05ppm, s, 2P)
HC3]	(5,55ppm, s, 2P)
HC4]	(1,85ppm, s, 6P)



HC1, <u>1</u>]	(4,60ppm, d, 1P; 4,10ppm, d, 1P)
HC2]	(5,90ppm, s, 2P)
HC3]	(5,30ppm, s, 2P)
HC4, <u>4</u>]	(1,95ppm, s, 3P; 1,85ppm, s, 3P)
$J_{1,1} = 3\text{Hz}$	

2.6.2 Durch Epoxidation



In der Erwartung, daß (39) potentiell säureempfindlich ist und in das Keton (40) umlagert, wurden schonende Epoxidationsmethoden ausgewählt.

Umsetzung von (32) mit einer (1:1) Mischung aus Hexamethyldisilazan und Dibenzoylperoxid³⁵⁾ in Methylenchlorid bei 25°C lieferte keinen Umsatz.

Die Epoxidationsmethode nach Camps³⁶⁾ mit *m*-Chlorperbenzoesäure unter Zusatz von trockenem Kaliumfluorid führte zur völligen Zersetzung.

Die von vornherein gewagte Konvertierung von (32) zu (9) wurde damit aufgegeben und die Einführung der Carbonylfunktion in das Tetrachlorid (31) in Angriff genommen.

2.7 7,8-Epoxy-all-exo-2,3,5,6-tetrakis(chlormethyl)-7-(isopropyliden)-norbornan

2.7.1. Durch Umsetzung mit *m*-Chlorperbenzoesäure

Die Epoxidierung von (31) mit *m*-Chlorperbenzoesäure/Kaliumfluorid (1:1)³⁶⁾ verläuft innerhalb von 15 Stunden mit befriedigender Ausbeute. Man gibt dazu einen dreifachen Überschuß an Persäure und Kaliumfluorid (im Ölpumpenvakuum ausgeheizt) in absolutes Methylenchlorid, läßt kurze Zeit rühren, um dem Kaliumfluorid Zeit zu geben, die vorhandene Säure auszufällen und fügt das Tetrachlorid (31) zu. Nach vollendeter Umsetzung filtert man vom Niederschlag ab, chromatographiert mit Chloroform über Florisiel

und engt zur Trockne ein. Das Epoxid (41) fällt als hellgelbes Öl in 68%iger Ausbeute an.

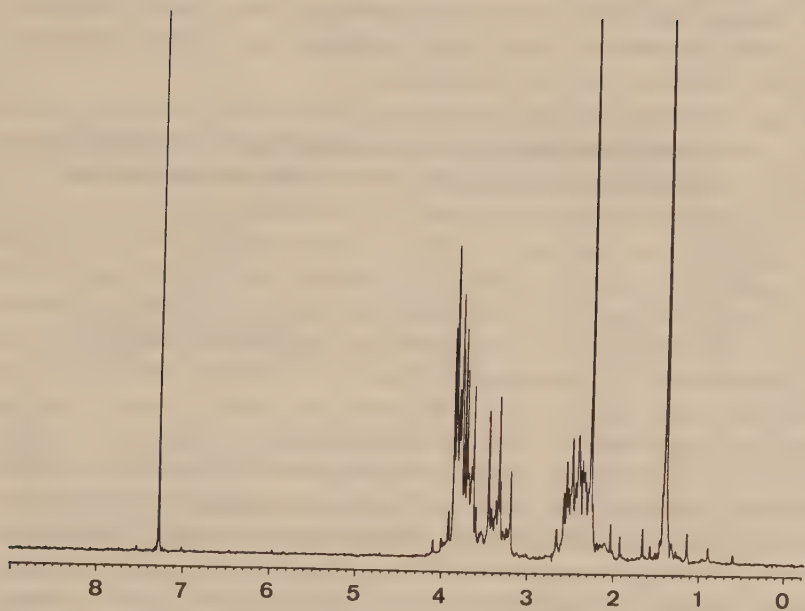
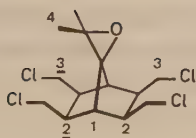


Abb. 9 $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von (41) (CDCl_3 , 80 MHz)



- | | |
|--------|-------------------------------|
| H[1] | (2,25ppm, s, 2P) |
| H[2,2] | (2,20-2,70ppm, m, 4P) |
| H[3,3] | (3,20-4,10ppm, m, 8P, diast.) |
| H[4] | (1,40ppm, s, 6P) |

2.7.2 Durch Oxidation mit Ozon

Auf den ersten Blick erstaunlich war das Ergebnis der Ozonolyse von (31). Anstatt des erhofften Ketons wurde mit exzellenter Ausbeute erneut das Epoxid (41) erhalten. Daß Ozon bei sterisch extrem abgeschirmten Doppelbindungen anstatt zur Addition zur Epoxidierung neigt, ist allerdings schon in manchen Fällen beobachtet worden³⁷⁾.

Zur Epoxidierung von (31) mit Ozon löst man das Tetrachlorid in Methylenchlorid, kühlt auf 0°C ab und leitet bis zum vollständigem Umsatz Ozon ein. Daraufhin verdrängt man überschüssiges Ozon durch Stickstoff, engt zur Trockne ein und erhält in quantitativer Ausbeute (41) als gelbliches Öl.

2.8 Versuch der Hydrolyse des 7,8-Epoxy-all-exo-2,3,5,6-tetrakis(chlormethyl)-7-(isopropyliden)-norbornans

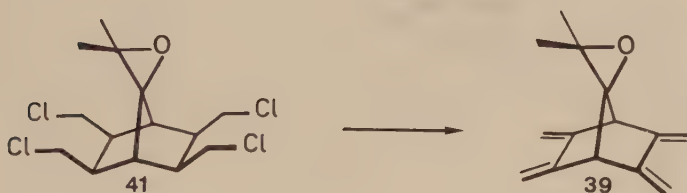


Aufgrund der sterischen Abschirmung der Doppelbindung in (31) erscheinen Versuche zur direkten Einführung der Carbonylfunktion wenig erfolgversprechend, ebenso wie eine Spaltung des Epoxids in (41) nach Nagarkatti und Ashley³⁸⁾.

Sterisch weniger anspruchsvoll ist die Spaltung von Glykolen mit Cerammoniumnitrat³⁹⁾, einem Einelektronen-Oxidationsmittel. Ebenso wird aktivierter Braunstein als zur Spaltung sterisch gehinderter Glykole besonders geeignet beschrieben⁴⁰⁾.

Die Überführung des Epoxids (41) in sein Glykol gelingt jedoch aufgrund seiner Abschirmung nicht. Nach mehrtägiger Umsetzung in siedendem wässrigen Tetrahydrofuran mit beträchtlichen Mengen Perchlorsäure wurde (41) quantitativ zurückgewonnen!⁴¹⁾

2.9 7,8-Epoxy-2,3,5,6-tetramethylen-7-(isopropyliden)-norbornan



Ebenso erstaunlich wie die Resistenz gegen wässrige Säuren, ist die Wirkung der Oxiraneinheit auf die Dehydrohalogenierung von (41). Die Umsetzung von (41) mit Kalium-tert.-butylat in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur liefert nach 3 Tagen neben einer nicht weiter identifizierten Verbindung nur geringe Mengen des Tetraenoxids (39). Die Ausbeuten liegen um 10% und sind im allgemeinen schlecht reproduzierbar. Variation der Reaktionstemperatur erniedrigt die Ausbeute weiter.

(41) reagiert, wie dünnschichtchromatographische Beobachtung zeigte, zuerst schnell zu einer Verbindung, die die Fluoreszenz löscht und ein ^1H -NMR-Spektrum besitzt, das man dem Dien (42) zuordnen kann. Diese Zwischenstufe reagiert nur sehr langsam zu (39) und dem Hauptprodukt ab.

Vermutlich behindern die sperrigen Methylgruppen in (42) den trans-coplanaren Übergangszustand der Eliminierung, wodurch die konkurrierende Etherbildung an Bedeutung gewinnt und zum Hauptprodukt der Reaktion führt. Es ist auch denkbar, daß (39) durch syn-Eliminierung mittels Kalium-tert.-butylat aus (42) gebildet wird⁴²⁾. Beide Interpretationen erklären, daß die Einführung der Exomethylen-Gruppen in (41) erheblich langsamer als in (31) von-statten geht.

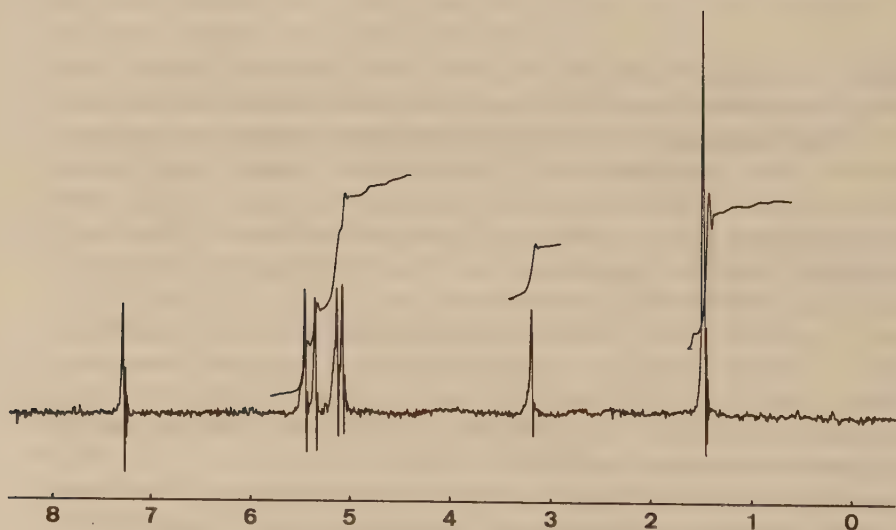
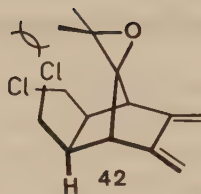
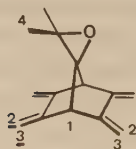


Abb. 10 ^1H -NMR-Spektrum von (39) (CDCl_3 , 60 MHz)



H[1]	(3,20ppm, s, 2P)
H[2,2]	(5,35ppm, s, 2P; 5,45ppm, s, 2P)
H[3,3]	(5,05ppm, s, 2P; 5,10ppm, s, 2P)
H[4]	(1,35ppm, s, 6P)

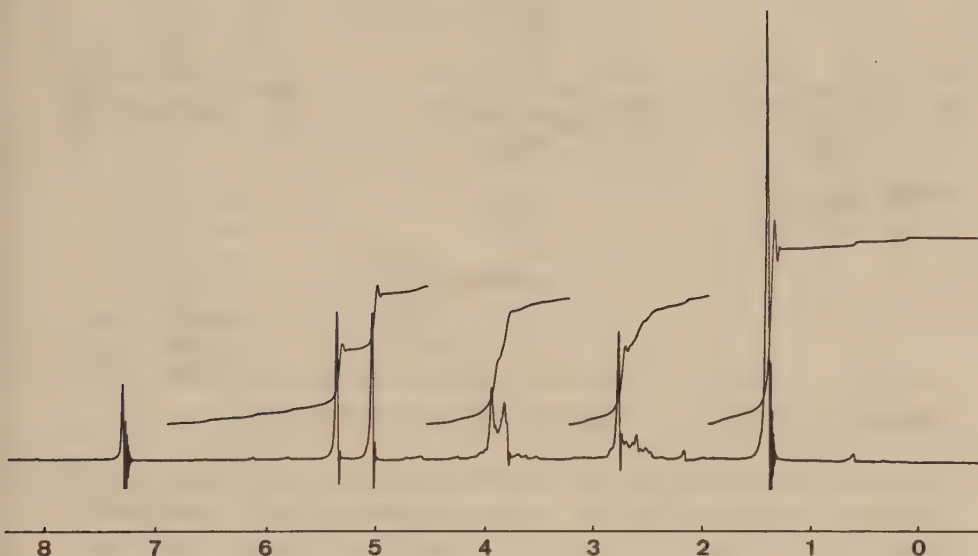
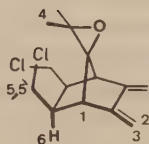
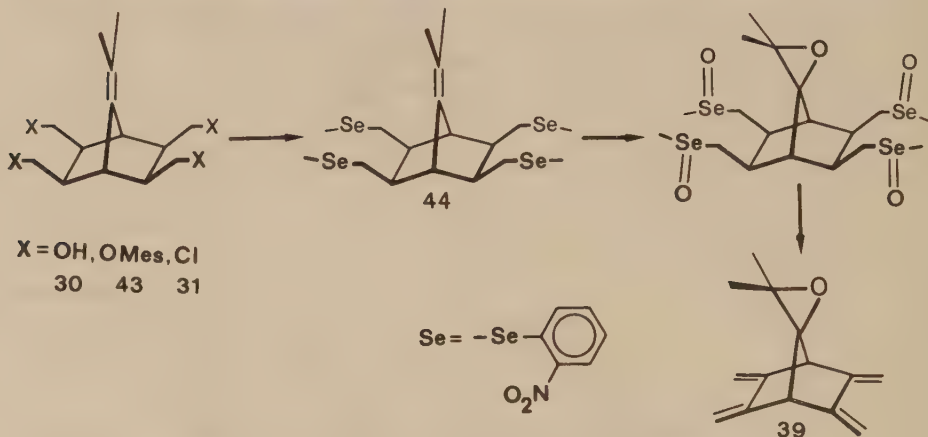


Abb. 11 ^1H -NMR-Spektrum von (42) (CDCl_3 , 60 MHz)



HC[1]	(2,70ppm, s, 2P)
HC[2]	(5,30ppm, s, 2P)
HC[3]	(5,00ppm, s, 2P)
HC[4]	(1,30ppm, s, 6P)
HC[5,5']	(3,80-4,00ppm, m, 4P, diast.)
HC[6]	(2,40-2,70ppm, m, 2P)

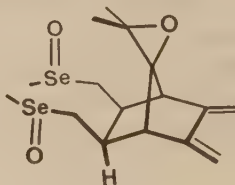
2.10 Versuche zur Eliminierung mittels o-Nitrophenylselenocyanid



Schema 6 Synthesekonzept zur Generierung von (39)

Die syn-Eliminierung von o-Nitrophenylselenoxid verspricht eine elegante Lösung des Problems. Es erscheint reizvoll, daß man in einem Schritt mittels Ozon das Selenid zum Selenoxid und die Doppelbindung zum Epoxid oxidieren kann⁴³). Die Eliminierung des Selenoxids sollte unter milden Bedingungen verlaufen und wegen des cis-coplanaren Übergangszustandes nicht durch die Methylgruppen behindert werden.

Die Versuche, das Tetrakis(o-nitrophenylselenid) (44) zu erhalten, waren allerdings erfolglos und spiegeln die schlechte Substituierbarkeit der Hydroxid-Gruppen des Alkohols (30) wieder. Die Synthese und Charakterisierung des Mesylats (43) ist im experimentellen Teil beschrieben.

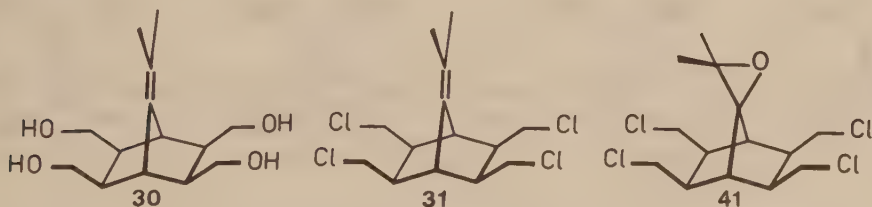


Tab. 3 Erfolgreiche Syntheseveruche zur Generierung von (44)

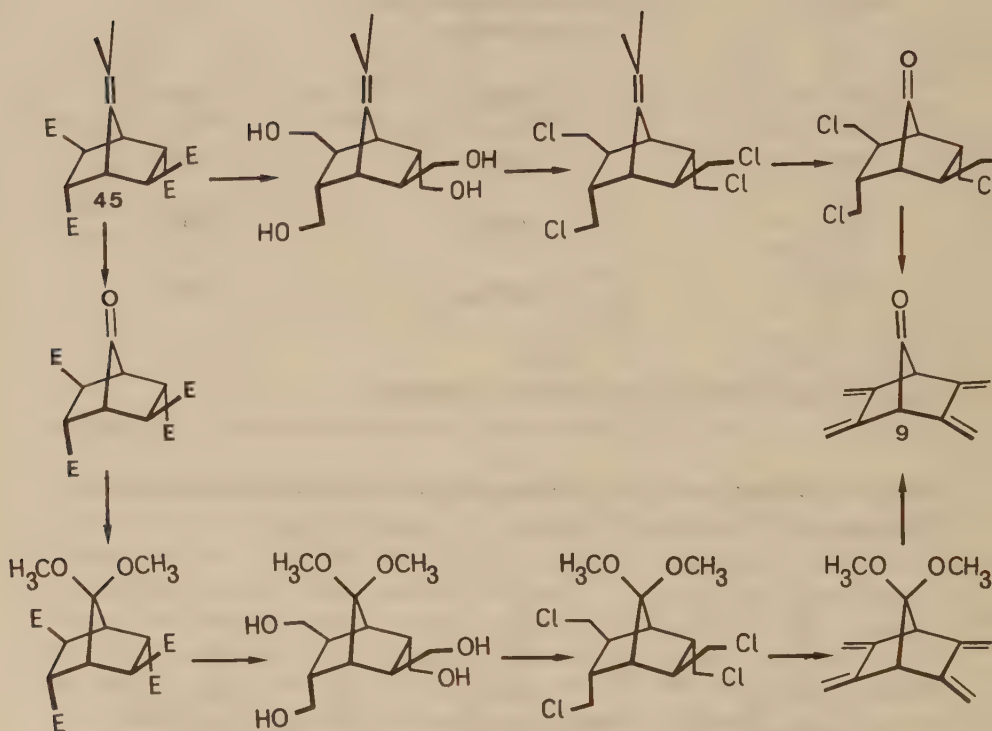
Edukt	o-Nitrophenylselencyanid plus Reagenz	Lit.
(30)	Bu_3P	[44]
(43)	NaBH_4	[45]
(43)	NaBH_4	[46]
(31)	NaBH_4	[46]

2.11 Überlegungen zum weiteren Vorgehen

Sterische Zwänge bestimmen offenkundig das reaktive Verhalten der Verbindungen (30), (31) und (41).



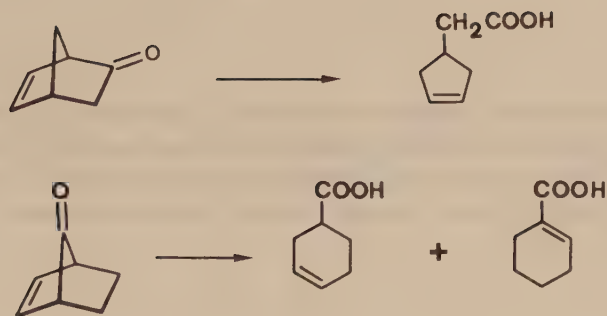
Diese durch "Isomerisierung" der all-exo- in die exo/endo-Verbindungen abzubauen, verspricht die Abschirmung der Isopropylideneinheit so weit zu erniedrigen, daß eine Überführung in die gewünschte Carbonylfunktion möglich sein sollte. Den Zugang zum exo/endo-substituierten Norbornangerüst sollte man durch basische Konvertierung des Tetraesters (29) in den isomeren Ester (45) erhalten. Ausgehend von (45) bieten sich dann die beiden im Schema 7 gezeigten Synthesesequenzen zur Generierung des Zielmoleküls (9) an.



Schema 7 Synthesekonzept ausgehend vom isomerisiertem Ester (45)

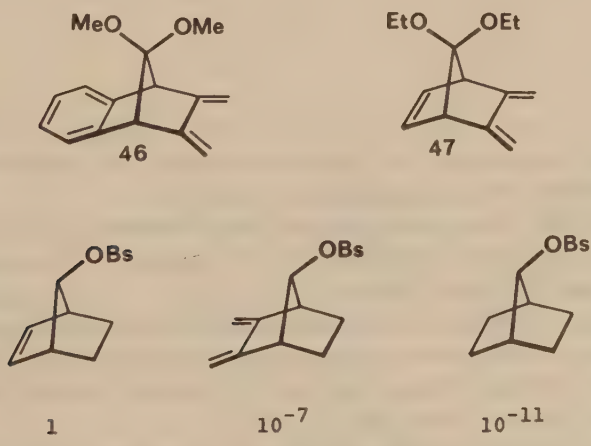
Wie in Schema 8 und 9 gezeigt, liegen die kritischen Punkte der beiden Synthesewege unglücklicherweise jeweils im letzten Schritt.

So beschreibt Gassmann die Spaltung des 7- bzw. 5-Oxonorbornans durch Kalium-tert.-butylat in DMSO⁴⁷⁾. Dementsprechend ist zu befürchten, daß das Keton (9) stark basischen Medien nicht gewachsen ist.



Schema 8 Spaltung des 7- bzw. 5-Oxonorbornans durch Kalium-tert.-butylat in DMSO³⁷⁾

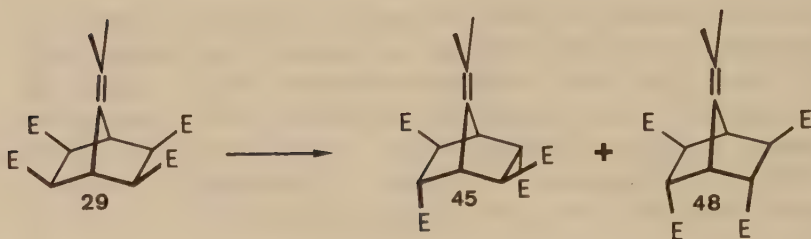
Wie die Verbindungen (46) und (47) zeigen, sind auch in Bezug auf die Ketalspaltung Schwierigkeiten zu erwarten. So konnte Biermann⁴⁹⁾ das Ketal (47) in das entsprechende Keton überführen, während Russel⁴⁸⁾ dies für die Verbindung (46) nicht gelang. Der anchimere Effekt der Doppelbindungen, wie er für das System 7-Norbornyl-, 2,3-Dimethylen-7-norbornyl-, 2,3-Dehydro-7-norbornyl-brosylat beobachtet wird, ist dafür verantwortlich⁵⁰⁾.



Schema 9 Nachbargruppeneffekte bei der Solvolyse von 7-Brosylnorbornan-Derivaten⁵⁰⁾

Die Entwicklung von Dimethylborbromid als außerordentlich wirksames und zugleich mildes Deketalisierungsreagenz⁵¹⁾ und die Tatsache, daß Kalium-tert.-butylat in Tetrahydrofuran sehr viel milder ist als in DMSO, machen diese Synthesekonzepte dennoch interessant.

2.12 2exo, 3endo, 5exo, 6endo-Tetrakis(methoxycarbonyl)-7-(isopropyliden)-norbornan



Die Isomerisierung des all-exo-Tetraesters (29) verläuft ähnlich dem verwandten Oxonorbornanderivat (25)²⁷⁾.

Rührt man eine Lösung von (29) in abs. Methanol mit wasserfreiem Kaliumcarbonat, so isomerisiert (29) binnen 48 Stunden zu einer Mischung aus (45) und (48).

(48) beginnt nach ca. 24 Stunden feinkristallin auszufallen. Abfiltrieren und wässrigextraktives Aufarbeiten liefert eine etherische Lösung, aus der (45) in schönen weißen Kristallen auskristallisiert (Ausbeute ca. 70%).

Der feinkristalline Niederschlag des Isomeren (48) kann durch Aufnehmen in Chloroform und Zugabe von Ether umkristallisiert werden (Ausbeute ca. 20%).

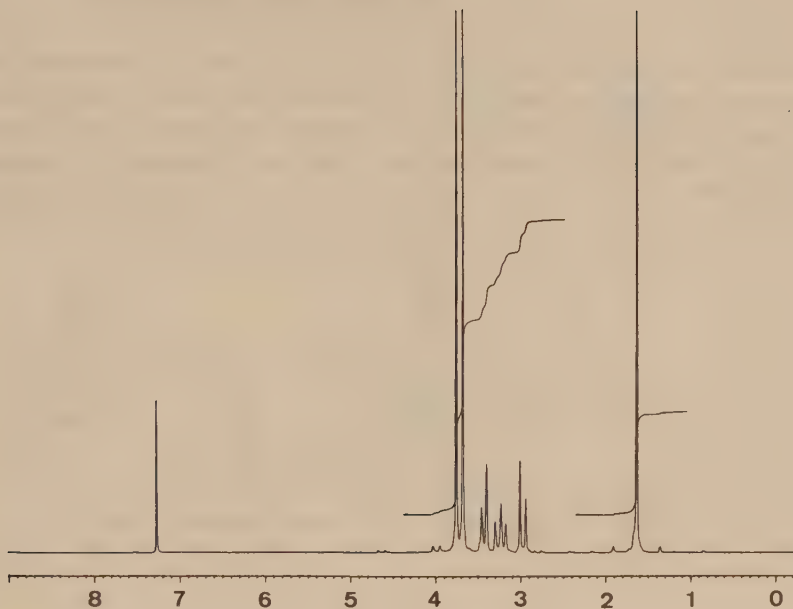
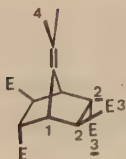


Abb. 12 ^1H -NMR-Spektrum von (45) (CDCl_3 , 80 MHz)



H[1] (3,42ppm, d, 2P)

H[2] (2,98ppm, d, 2P)

H[2] (3,20ppm, dd, 2P)

H[3,3] (3,66ppm, s, 6P, 3,76ppm, s, 6P)

H[4] (1,62ppm, s, 6P)

$J_{2,1} = 0\text{Hz}$

$J_{1,2} = J_{2,2} = 5,7\text{Hz}$

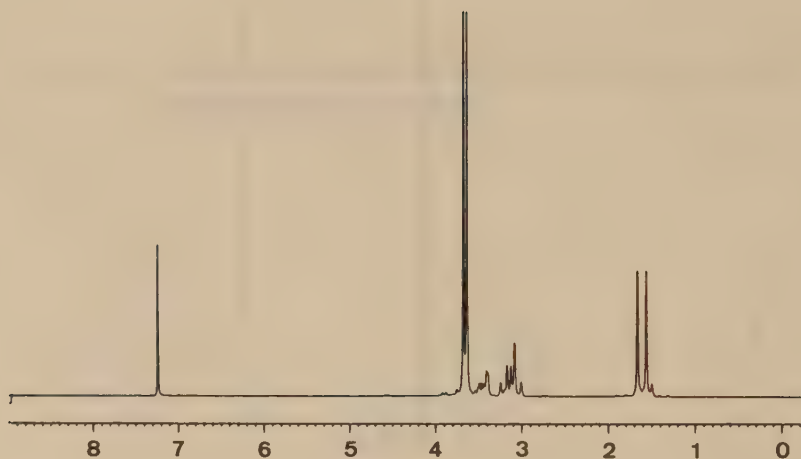
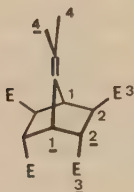


Abb. 13 ^1H -NMR-Spektrum von (48) (CDCl_3 , 80 MHz)



$\text{H}[1]$	(3,40ppm, d, 1P)
$\text{H}[\underline{1}]$	(3,48ppm, dt, 1P)
$\text{H}[2]$	(3,05ppm, d, 2P)
$\text{H}[\underline{2}]$	(3,15ppm, dd, 2P)
$\text{H}[3, \underline{3}]$	(3,62ppm, s, 6P, 3,68ppm, s, 6P)
$\text{H}[4, \underline{4}]$	(1,55ppm, s, 3P, 1,65ppm, s, 3P)
$J_{1, \underline{1}}$	= 1,4Hz
$J_{\underline{1}, \underline{2}}$	= 8,7Hz
$J_{2, \underline{2}}$	= 5,9Hz

2.13 2exo, 3endo, 5exo, 6endo-Tetrakis(hydroxymethyl)-
7-(isopropyliden)-norbornan

Die Reduktion des Tetraesters (45) ist unproblematisch. Charakteristisch ist, daß der Tetraalkohol (49) während der Aufarbeitung (siehe experimenteller Teil) aus siedendem Tetrahydrofuran amorph ausfällt. Einengen und Abfiltrieren liefert (49) mit 89%iger Ausbeute als weißes Pulver.

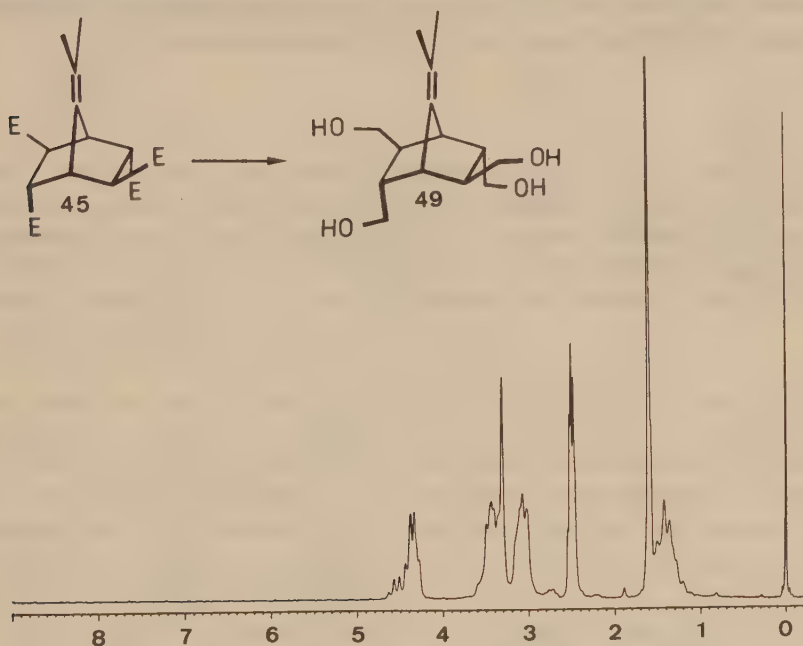
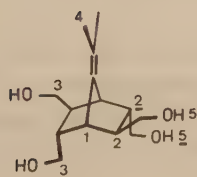


Abb. 14 ¹H-NMR-Spektrum von (49) (DMSO-d₆, 80 MHz)



- | | |
|--------|-------------------------------|
| H[1] | (2,45ppm, d, 2P) |
| H[2,2] | (1,20-1,60ppm, m, 4P) |
| H[3,3] | (2,95-3,60ppm, m, 8P, diast.) |
| H[4] | (1,60ppm, s, 6P) |
| H[5,5] | (4,25-4,70ppm, m, 4P) |

2.14 2exo, 3endo, 5exo, 6endo-Tetrakis(chlormethyl)-
7-(isopropyliden)-norbornan

Die Substitution der primären Hydroxylgruppen in (49) erweist sich, ähnlich dem all-exo-Isomeren (30), als schwierig. Die ausgesprochen effiziente Methode nach Samuelsson und Garegg³¹⁾ liefert jedoch nach 3stündiger Umsetzung mit Dichlortriphenylphosphoran bei 70°C das Tetrachlorid (50). Nach der Aufarbeitung erhält man eine etherische Lösung, aus der das Tetrachlorid durch Zugabe von Pentan auskristallisiert (Ausbeute 94%).

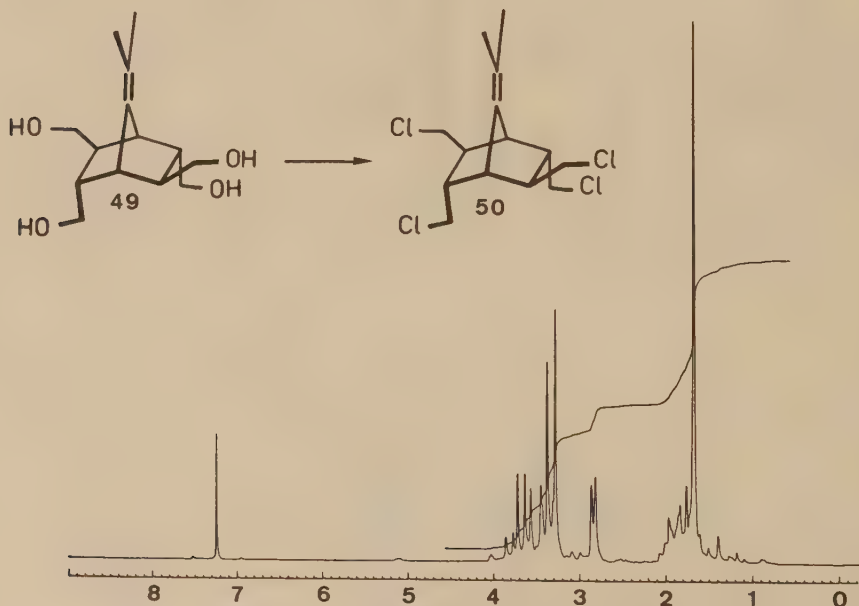
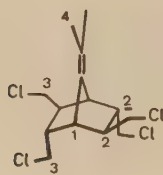
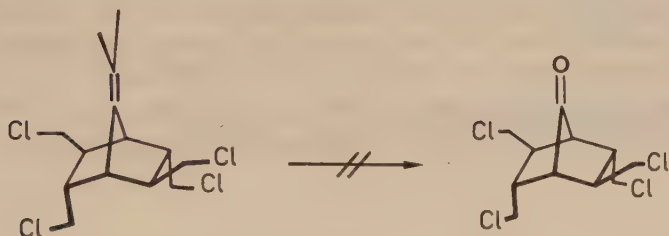


Abb. 15 ¹H-NMR-Spektrum von (50) (CDCl₃, 80 MHz)



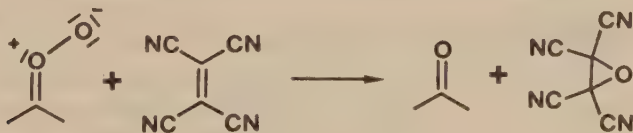
H[1]	(2,84ppm, d, 2P)
H[2,2]	(1,6-2,0ppm, m, 4P)
H[3,3]	(3,2-3,9ppm, m, 8P, diast.)
H[4]	(1,69ppm, s, 6P)

2.15 Versuch des oxidativen Abbaus der Isopropyliden-Funktion des 2exo, 3endo, 5exo, 6endo-Tetrakis(chlormethyl)-7-(isopropyliden)-norbornans durch Ozonolyse



Zur ozonolytischen Spaltung der Doppelbindung in (50) wurde die Variante nach Criegee und Günther⁵²⁾ gewählt. Diese besonders schonende Methode gestattet es, direkt zu den gewünschten Spaltprodukten zu gelangen, ohne das Ozonide oder Peroxide gebildet werden. Diese zersetzlichen Zwischenstufen können bekanntlich einen deutlichen Ausbeuteverlust bewirken.

Die Ozonolyse nach Criegee wird in Gegenwart von Tetracyanethylen durchgeführt, das als besonders elektronenarmes Olefin nicht mit Ozon reagiert. Equimolare Mengen TCE reduzieren hingegen die bei der Ozonolyse intermediär durchlaufenen Carbonyloxide unter Bildung von Tetracyanethylenoxid und verhindern so die Ozonidbildung.



Ozonolysiert man eine equimolare Mischung bestehend aus (50) und TCE in Essigester bei -70°C , so wird das Tetrachlorid (50) rasch umgesetzt (DC-Kontrolle). Das gewünschte Keton konnte aber weder nachgewiesen noch isoliert werden.

2.16 2exo, 3endo, 5exo, 6endo-Tetrakis(methoxycarbonyl)-7-norbornanon

Ozonolyse des Tetraesters (45) nach Criegee⁵²⁾ liefert nach wiederholtem Einengen und Wiederaufnehmen mit Chloroform, Abfiltrieren vom ausgefallenen TCE-oxid, erneutem Einengen und Aufnehmen mit Chloroform-d¹ das unten abgebildete ¹H-NMR-Spektrum. Es wird offensichtlich "sauberes" Keton (51) erhalten, die Ozonolyse des Tetraesters (45) verläuft also quantitativ und einheitlich.

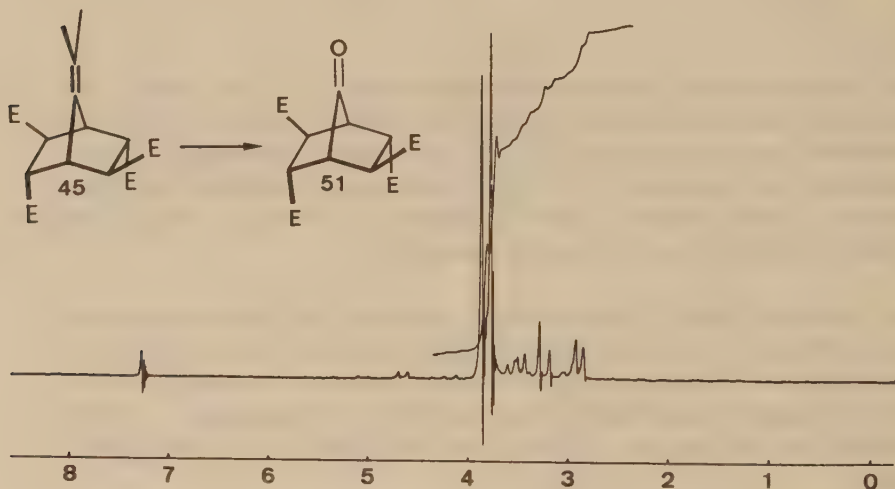
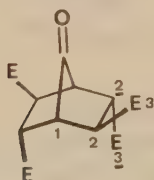


Abb. 16 ¹H-NMR-Spektrum von (51) (CDCl₃, 60 MHz)

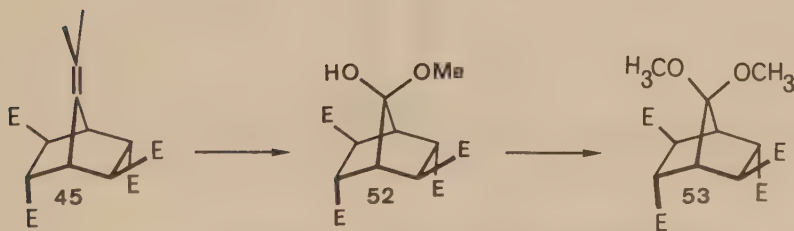


HC1]	(3,25ppm, d, 2P)
HC2]	(2,90ppm, d, 2P)
HC2]	(3,50ppm, dd, 2P)
HC3,3]	(3,75ppm, s, 6P; 3,85ppm, s, 6P)
J _{1,2}	= 6Hz
J _{2,2}	= 4Hz
J _{1,2}	= 0Hz

Reinigen ließ sich (51) jedoch nicht, dies läßt sich durch die große Tendenz, ein stabiles Halbketal (bzw. Hydrat) zu bilden, erklären, wodurch eine chromatographische Abtrennung von Resten TCE-Oxid mittels Standardmethoden unmöglich war.

Die analoge Umsetzung des all-exo-Esters (29) zeigte, daß dieser durch Ozon in der kurzen Zeit bei -70°C nicht oder nur zu einem sehr geringen Teil angegriffen wird.

2.17 2exo,3endo,5exo,6endo-Tetrakis(methoxycarbonyl)-7-norbornanon-dimethylketal



Nach den erfolglosen Versuchen, eine Carbonylfunktion in das Norbornan-System einzufügen, ist die erfolgreiche Ozonolyse des Tetraesters (45) unbedingt als Schlüsselschritt anzusehen.

Ozonolyse des Tetraesters (45) bei -78°C in Methanol/Methylenchlorid (1:1) und nachfolgende Dimethylsulfid-Reduktion³⁴⁾ liefert erwartungsgemäß das Halbketal (52). (52) wird ohne weitere Aufarbeitung mit Orthoameisensäuremethylester in absolutem Methanol zum Dimethylketal (53) umgesetzt.

Nach dreitägigem Kochen unter Rückfluß wird die zugesetzte Toluolsulfonsäure mit Kaliumcarbonat neutralisiert, abfiltriert und die Lösung eingengt. Wässrigextraktives Aufarbeiten mit Methylenchlorid und Kristallisation aus etherischer Lösung liefert (53) in schön weißen Kristallen (Ausbeute 89%).

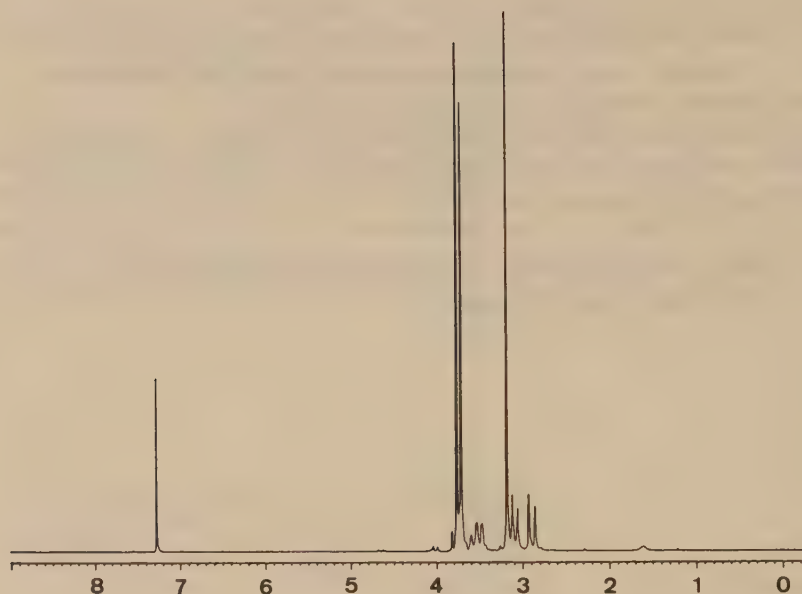
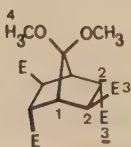


Abb. 17 ^1H -NMR-Spektrum von (53) (CDCl_3 , 80 MHz)



$\text{HC}[1,2]$	(2,90ppm, d, 2P; 3,10ppm, d, 2P)
$\text{HC}[2]$	(3,55ppm, dd, 2P)
$\text{HC}[3,3]$	(3,70ppm, s, 6P; 3,78ppm, s, 6P)
$\text{HC}[4]$	(3,19ppm, s, 6P)
$J_{1,2} = J_{2,2} = 6\text{Hz}$	

2.18 2exo, 3endo, 5exo, 6endo-Tetrakis(hydroxymethyl)-7-norbornanon-dimethylketal

Die Lithiumaluminiumhydrid-Reduktion des Tetraesters (53) liefert nach 15 Stunden in siedendem Tetrahydrofuran und gewohnter Aufarbeitung den Tetraalkohol (54) mit 87% Ausbeute. (54) fällt ähnlich (49) hingegen feinkristallin aus siedendem Tetrahydrofuran aus. Einengen vervollständigt die Kristallisation.

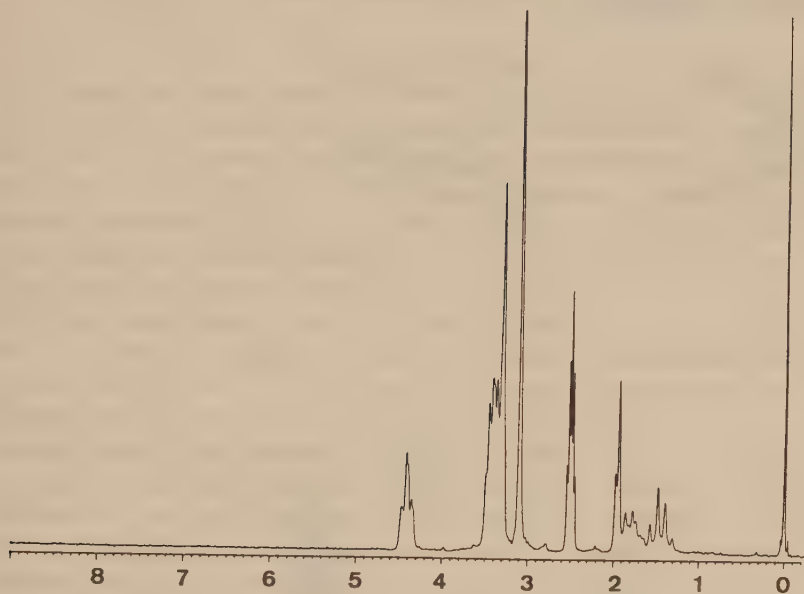
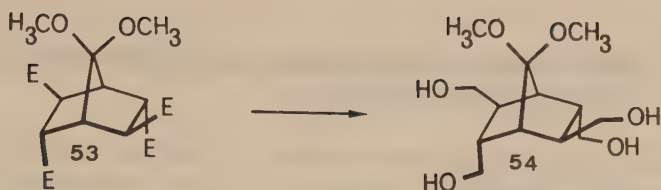
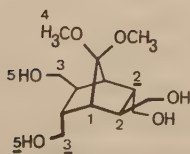


Abb. 18 ¹H-NMR-Spektrum von (54) (DMSO-d₆, 80 MHz)



- | | |
|--------|-------------------------------|
| HC1] | (1,96ppm, d, 2P) |
| HC2] | (1,25-1,60ppm, dd, 2P) |
| HC2] | (1,60-1,90ppm, m, 2P) |
| HC3,3] | (3,30-3,60ppm, m, 8P, diast.) |
| HC4] | (3,10ppm, s, 6P) |
| HC5,5] | (4,30-4,50ppm, t, 4P) |

2.19 2exo, 3endo, 5exo, 6endo-Tetrakis(chlormethyl)-7-norbornanon-dimethylketal

Die Substitution der Hydroxyl-Gruppen in (54) mit Dichlortriphenylphosphoran/Imidazol³¹⁾ benötigt relativ drastische Bedingungen. Nach 7stündigem Rühren bei 75°C und gewohnter Aufarbeitung erhält man eine etherische Lösung, aus der (55) in blaßgelben großen Kristallen ausfällt (Ausbeute 85%).

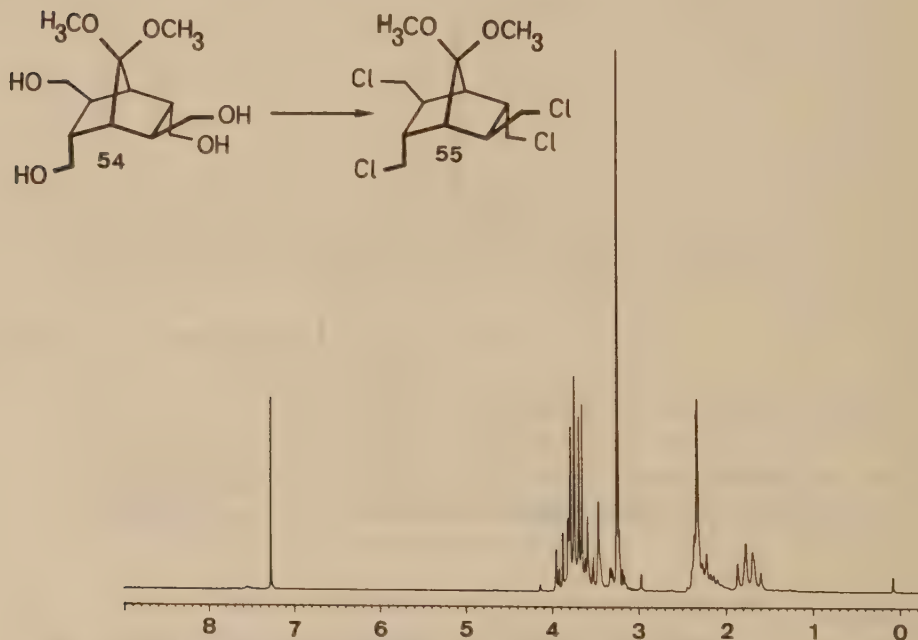
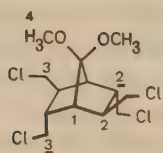


Abb. 19 ¹H-NMR-Spektrum von (55) (CDCl₃, 80 MHz)



HC[1]	(2,32ppm, d, 2P)
HC[2]	(1,73ppm, dd, 2P)
HC[2]	(2,05-2,35ppm, m, 2P)
HC[3,3]	(3,40-4,00ppm, m, 8P, diast.)
HC[4]	(3,25ppm, s, 6P)

2.20 2,3,5,6-Tetramethylen-7-norbornanon-dimethylketal



Die Anwendung einer sperrigen Base zur Dehydrohalogenierung von (55) erweist sich als wenig praktikabel. Nach mehrtägigem Rühren von (55) mit Kalium-tert.-butylat in Tetrahydrofuran kann das Tetrachlorid quantitativ zurückgewonnen werden. Die Umsetzung in Dioxan bei 80-90°C (4 Tage) lieferte nur Produkte mit partieller Eliminierung, während Kalium-tert.-butylat in DMSO zur völligen Zersetzung des Eduktes führte.

Wie ein Molekülmodell von (55) zeigt, sind sowohl die exo- als auch die endo-ständigen Protonen wirkungsvoll abgeschirmt und nur schwer zugänglich. Es muß daher auf Eliminierungsmethoden mit kleinen Basen zurückgegriffen werden.

Molekulargewichtsmessungen ergaben⁵³⁾, daß Kalium-tert.-butylat in organischen Lösungsmitteln wie Toluol oder Tetrahydrofuran als tetramerer Komplex vorliegt. Dieses sperrige Aggregat ist auch die bei der Eliminierung aktive Spezies⁴²⁾, durch Zugabe von [18]Krone-6 kann jedoch die kleinere dissoziierte monomere Base gebildet werden⁵⁴⁾.

Die Durchführung der Eliminierung unter Zugabe von [18]Krone-6 führte aber zu keiner brauchbaren Reaktionsbeschleunigung der HCl-Eliminierung aus (55).

Als sehr schonend wird von Vogel⁵⁵⁾ die HCl-Eliminierung aus primären Chloriden mittels Cäsiumfluorid in DMF oder HMPT beschrieben, von der angenommen wird, daß das "nackte" wenig zur Substitution neigende Fluorid-Ion als Base wirkt (es sind allerdings auch Eliminierungen in DMF oder HMPT ohne Zusatz von Base bekannt⁵⁶⁾). Zur Eliminierung mittels Cäsiumfluorid sind aufgrund

seiner relativ schlechten Löslichkeit in nicht wässrigen Lösungsmitteln relativ hohe Temperaturen nötig (100-120°C). Ausgehend von (55) konnte jedoch erst durch die Anwendung sehr drastischer Bedingungen eine effektive Generierung des Ketals (56) mittels Cäsiumfluorid erreicht werden. 30minütiges Rühren einer entgasten Mischung aus 3 eq. CsF, 1/4 eq. Tetrachlorid (55) und etwas Hydrochinon in HMPT bei 210°C lieferte nach raschem Abkühlen und wässrigextraktivem Aufarbeiten ein farbloses Öl, das zur Kristallisation neigt. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt, daß es sich um das gewünschte Tetraen (56) handelt.

Die Ausbeuten sind mit ca. 70% befriedigend, allerdings müssen die Reaktionsbedingungen exakt eingehalten werden.

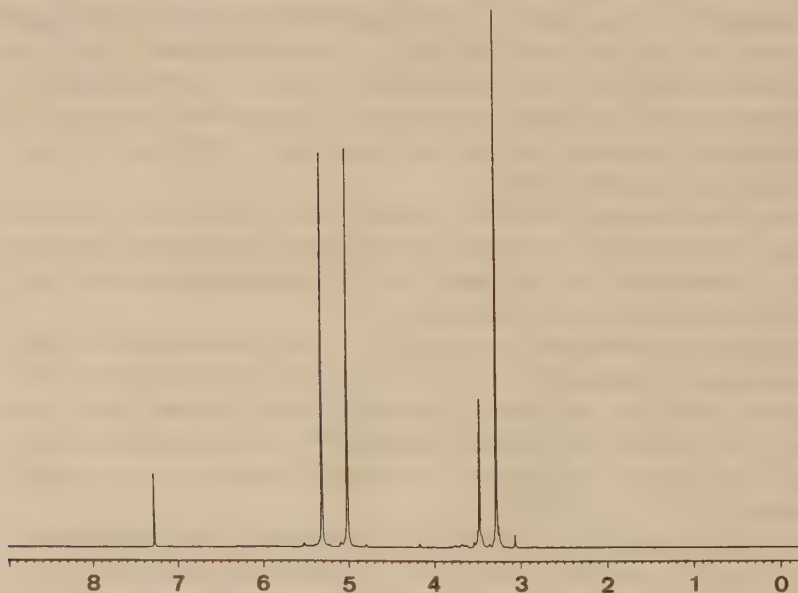
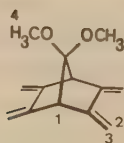


Abb. 20 ^1H -NMR-Spektrum von (56) (CDCl_3 , 80 MHz)

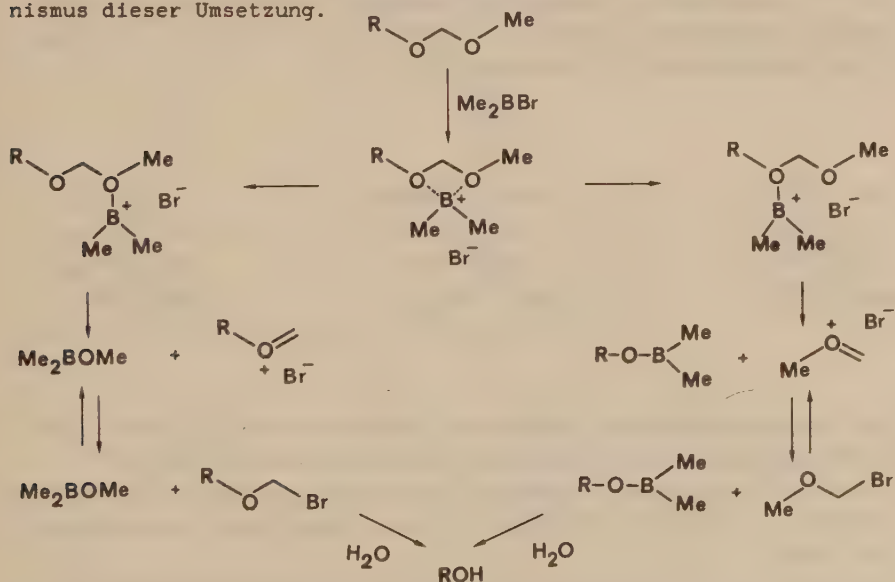


HC1]	(3,47ppm, s, 2P)
HC2]	(5,31ppm, s, 4P)
HC3]	(5,00ppm, s, 4P)
HC4]	(3,27ppm, s, 6P)

2.21 Versuche zur Ketalsspaltung des 2,3,5,6-Tetramethylen-
7-norbornanon-dimethylketals

Erwartungsgemäß versagte die klassische Vorgehensweise zur Ketalsspaltung; so führte die Umsetzung von (56) in wässrig-aziden Medien (Aceton/Wasser (4:1) mit p-Toluolsulfonsäure oder Essigsäure/Wasser (2:1), je bei 60°C) zum völligen Verlust des Edukts, ohne daß nachweisbare Mengen des Zielmoleküls entstanden wären. Eine von Meyers⁵⁸⁾ mit Erfolg eingesetzte Methode ist die Umsetzung mit Bortribromid in Methylenchlorid bei -78°C. Auch unter diesen Bedingungen konnte nur vollständige Zerstörung von (56) beobachtet werden.

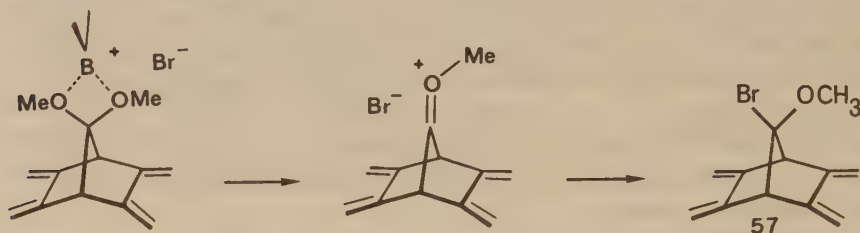
Als besonders schonend und zugleich äußerst effektiv wird die Ketalsspaltung mit Dimethylborbromid beschrieben⁵¹⁾. Schema 10 zeigt am Beispiel eines Methoxymethylethers den Reaktionsmechanismus dieser Umsetzung.



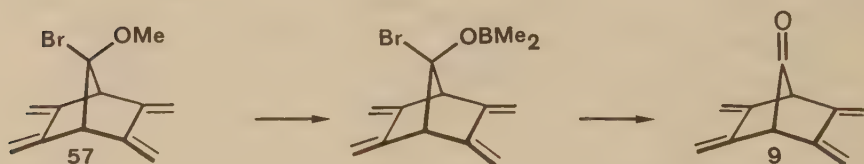
Schema 10

Reaktionsmechanismus der Spaltung eines
 Methoxymethylethers durch Dimethylborbromid

Setzt man (56) bei -78°C mit 2eq. Dimethylborbromid in Methylenchlorid um und hydrolysiert nach 50 Minuten durch Zugabe einer Mischung aus Tetrahydrofuran, Wasser und Triethylamin in der Kälte, so erhält man nach Aufwärmen auf Raumtemperatur und wässrigextraktivem Aufarbeiten den α -Bromether (57) als gelbes, leicht zersetzliches Öl.



Das die normalerweise extrem hydrolyseempfindliche Zwischenstufe des α -Bromethers in diesem Fall isoliert wird, weist auf eine geringe Tendenz des gespannten Norbornansystems, ein sp^2 -Zentrum in der Brückenposition zuzulassen, hin.



Zur Etherspaltung unter nichtaziden Bedingungen und bei moderaten Reaktionstemperaturen ist Dimethylborbromid ebenso geeignet⁵⁹⁾. Besonders Methylether werden bei Reaktionstemperaturen um 25°C schnell und mit guten Ausbeuten in den Alkohol und Methylbromid überführt.

Die Umsetzung von (56) bei -78°C mit 3eq. Dimethylborbromid und Aufwärmen auf Raumtemperatur führt jedoch zur völligen Zersetzung des gebildeten α -Bromethers (57).

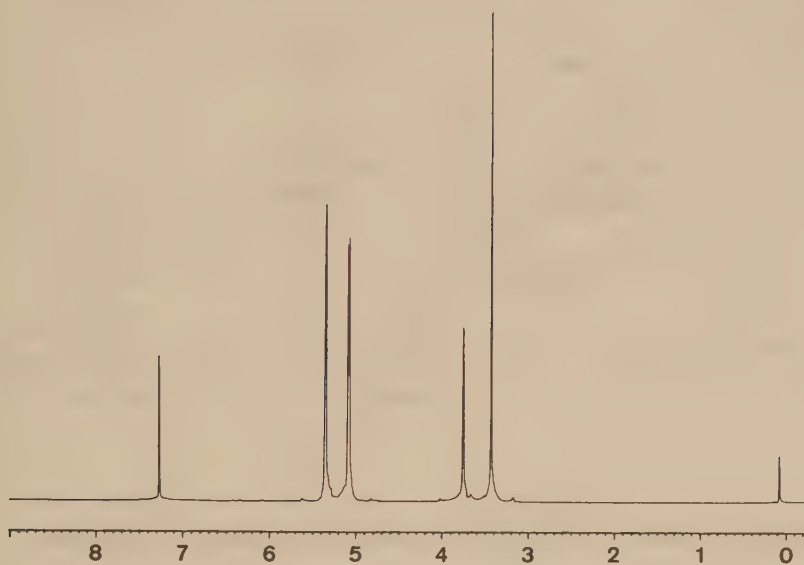
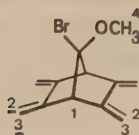


Abb. 21 ^1H -NMR-Spektrum von (57) (CDCl_3 , 80 MHz)



HC11 (3,72ppm, s, 2P)

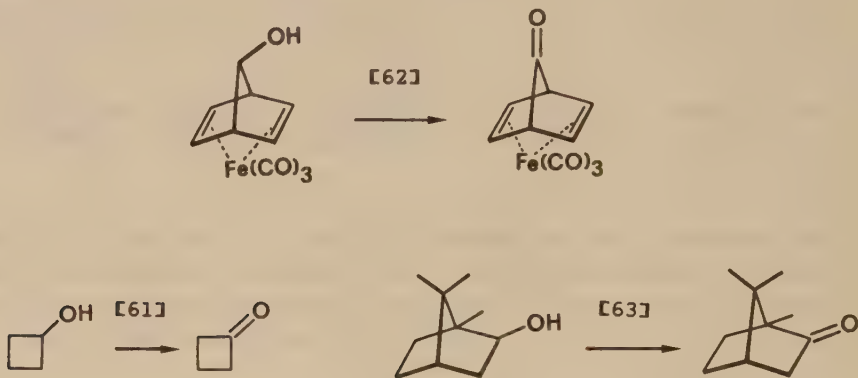
HC2,21 (5,35ppm, s, 2P)

HC3,31 (5,08ppm, s, 1P; 5,10ppm, s, 1P)

HC41 (3,40ppm, s, 3P)

2.22 Überlegungen zum weiteren Vorgehen

Für die Einführung einer Carbonylfunktion in gespannte und sterisch abgeschirmte Positionen, ist die Oxidation des entsprechenden Alkohols nach Swern⁶⁰⁾ ein vielfach bewährtes synthetisches Werkzeug. Die im Schema 11 gezeigten Beispiele verdeutlichen dies.

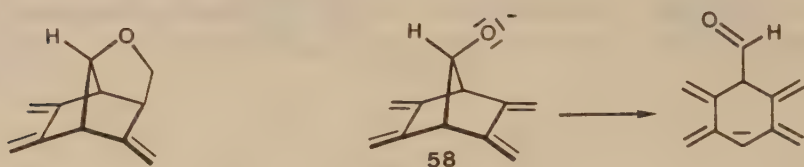


Schema 11 Beispiele erfolgreicher Alkoholorxidationen nach Swern

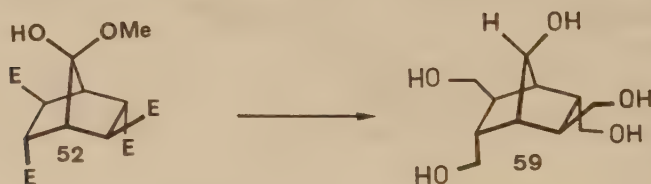
Oxidationen mit aktiviertem DMSO zeichnen sich durch milde Bedingungen (-78°C) und im allgemeinen hohe Ausbeuten aus. Der Alkohol (58) stellt also eine ideale Vorstufe für das Zielmolekül (9) dar und sollte entsprechend den gemachten Erfahrungen durch die im Schema 12 skizzierte Sequenz zugänglich sein.



Der Schutz der verbleibenden Hydroxylgruppe vor der basischen Einführung der Exomethylengruppen ist wegen einer möglichen intramolekularen Etherbildung des Edukts (60) und der möglichen Ringöffnung des Produktes (58) ratsam⁵⁵).



2.23 2exo,3endo,5exo,6endo-Tetrakis(hydroxymethyl)-7-norbornanol



Die Lithiumaluminiumhydrid-Reduktion des Halbketals (52) liefert den Pentaalkohol (59) mit hoher Ausbeute.

Ausgehend vom Tetraester (45) wird im Methanol/Methylenchlorid (1:1) bei -78°C ozonolysiert und mit einem Überschuß Dimethylsulfid das entstandene Hydroperoxid-Halbketal in der Kälte reduziert. Die Lösung von (52) engt man ein und entfernt eingeschleppte Feuchtigkeit und Reste Methanol durch mehrmaliges Aufnehmen mit abs. Dioxan. Das gelbliche Öl wird mit abs. Tetrahydrofuran aufgenommen und zu einer Suspension aus Lithiumaluminiumhydrid in Tetrahydrofuran bei -78°C langsam zugetropft. Auftauen lassen auf Raumtemperatur und 15 Stunden Kochen unter Rückfluß liefert nach gewohnter Aufarbeitung ein farbloses Öl. Zu diesem gibt man etwas Aceton, rührt und läßt unter Rückfluß sieden; das Öl geht in Lösung und der Pentaalkohol (59) kristal-

lisiert in der Siedehitze gleichzeitig aus.

Man erhält (59) als weißes Pulver. Die Ausbeute ist mit 80%, bezogen auf den Tetraester (45), ansehnlich.

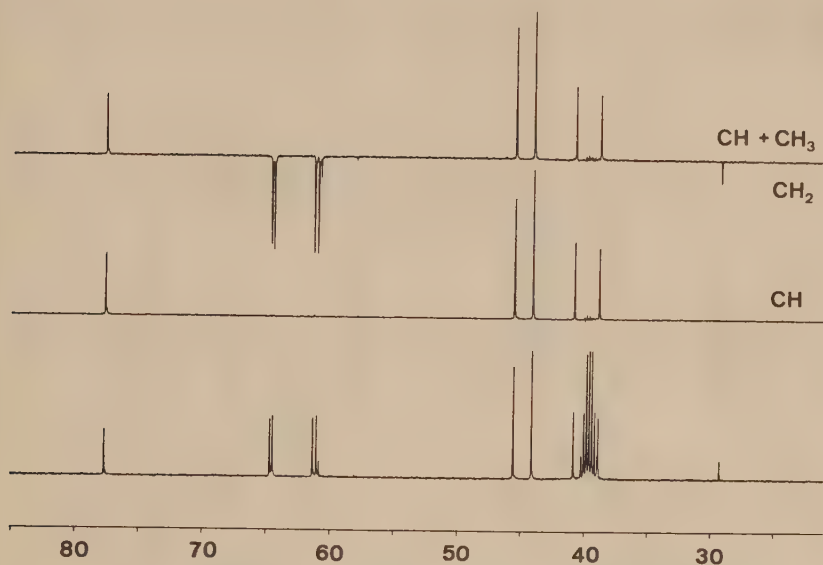
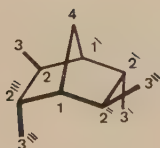


Abb. 22 ^{13}C -NMR-Spektrum von (59) (DMSO-d_6 , 400 MHz, DEPT)



$\text{C}[1,1']$	(29,20ppm, ?)
$\text{C}[2,2', 2'',2''']$	(38,80ppm, 40,74ppm, 44,03ppm, 45,58ppm)
$\text{C}[3,3', 3'',3''']$	(60,94ppm, 61,23ppm, 64,59ppm, 64,39ppm)
$\text{C}[4]$	(77,54ppm)

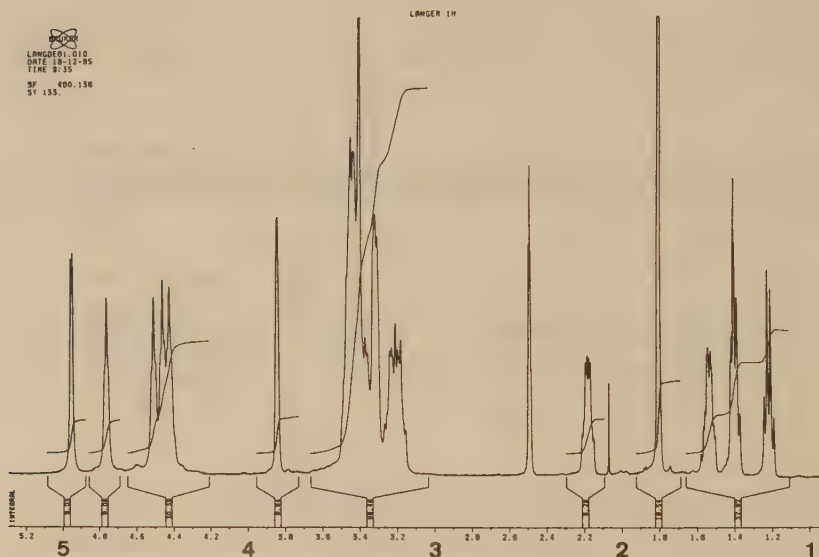
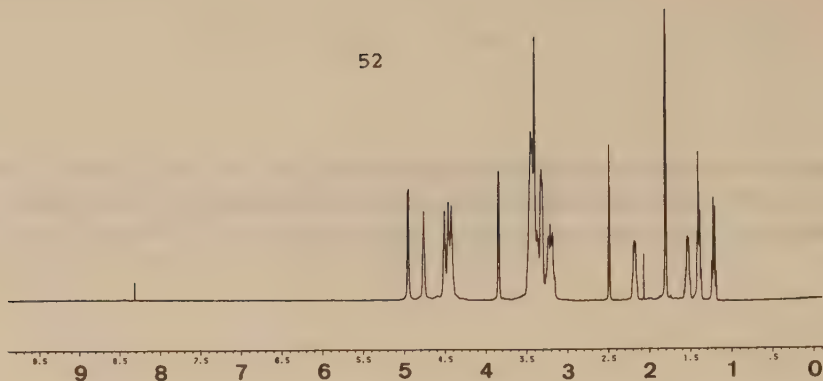
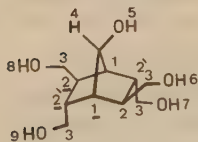


Abb. 23 ^1H -NMR-Spektrum von (59) ($\text{DMSO}-d_6$, 400 MHz)



- $\text{HC}[1,1]$ (1,80ppm, bs, 2P)
 $\text{HC}[2,2]$ (1,20-1,25ppm, dd, 1P;
 1,38-1,42ppm, dd, 1P)
 $\text{HC}[2']$ (1,50-1,60ppm, m, 1P)
 $\text{HC}[2'']$ (2,18-2,22ppm, m, 1P)
 $\text{HC}[3]$ (3,15-3,52ppm, m, 8P, diast.)
 $\text{HC}[4]$ (3,85ppm, bs, 1P)
 $\text{HC}[5]$ (4,95ppm, d, 1P)
 $\text{HC}[6,7]$ (4,40ppm, 4,45ppm,
 8,9] 4,50ppm, 4,76ppm, t, 4P)

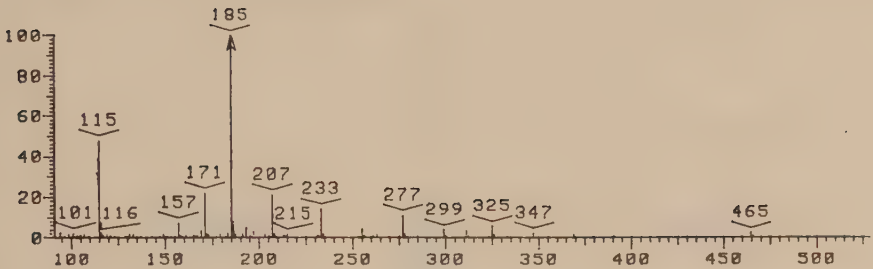


Abb. 24 Massenspektrum des Pentaalkohols (59) (FIP)

m/e : 465 ($2 \times M + H$)⁺, 299 ($M + 3Na$)⁺

233 ($M + H$)⁺, 215 ($M - H_2O$)⁺

2.24 2exo,3endo,5exo,6endo-Tetrakis(chlormethyl)-7-norbornanol



Setzt man den Pentaalkohol (59) 6 Stunden bei 50°C mit einem 10fachen Überschuß an Dichlortriphenylphosphoran/Imidazol (1:2) in Pyridin/Acetonitril (1:1) um, so erhält man nach Aufarbeitung und chromatographischer Filtration (60) als gelbliches Öl (Ausbeute 91%).

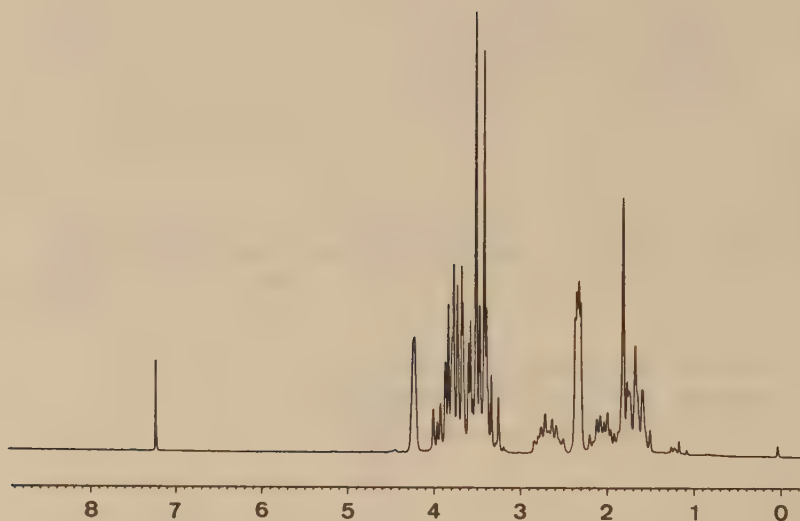
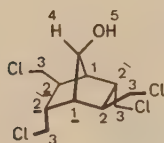


Abb. 25 ^1H -NMR-Spektrum von (60) (CDCl_3 , 80 MHz)



$\text{HC}1,1]$	(2,35ppm, m, 2P)
$\text{HC}2,2]$	(1,60-1,80ppm, m, 2P)
$\text{HC}2']$	(1,90-2,20ppm, m, 1P)
$\text{HC}2'']$	(2,50-2,90ppm, m, 1P)
$\text{HC}3]$	(3,20-4,00ppm, m, 8P, diast.)
$\text{HC}4]$	(4,23ppm, bs, 1P)
$\text{HC}5]$	(1,83ppm, s, 1P)

2.25 Schützen der OH-Funktion in 2exo,3endo,5exo,6endo-Tetrakis-(chlormethyl)-7-norbornanol

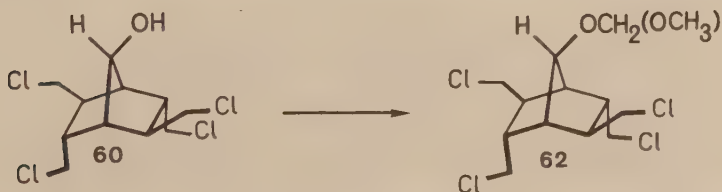
Zum Schutz der OH-Funktion in (60) bietet sich die Umwandlung in den relativ sperrigen Ethoxyethyl- oder in den kleinen Methoxymethylether an.

2.25.1 Mit Ethylvinylether



Eine etherische Lösung von (60) und Ethylvinylether (1.1 eq.) bildet nach Zugabe einer katalytischen Menge p-Toluolsulfonsäure binnen 20 Minuten bei Raumtemperatur quantitativ den 1-Ethoxyethylether (61). Zugabe von wenig wasserfreiem Kaliumcarbonat und Filtrieren liefert nach Abziehen des Lösungsmittels (61) als gelbes Öl.

2.25.2 Mit Dimethoxymethan



Ebensogut ist der Methoxymethylether (62) zugänglich⁶⁴⁾. Dazu setzt man den Alkohol (60) mit einem 10fachen Überschuß Dimethoxymethan und einen Überschuß Phosphorpentoxid in abs. Chloroform um, nach 30 Minuten filtriert man ab und versetzt mit festem Kaliumcarbonat, filtriert erneut ab und engt ein. (62) fällt quantitativ als gelbliches Öl an.

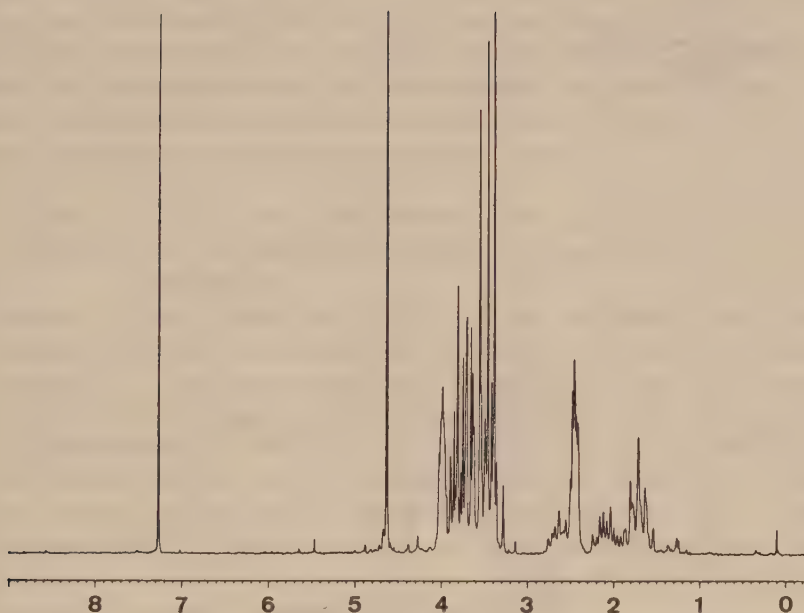
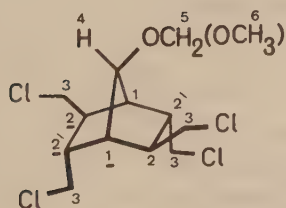


Abb. 27 ^1H -NMR-Spektrum von (62) (CDCl_3 , 80 MHz)



HC1, 1] (2,40ppm, m, 2P)
HC2, 2] (1,50-1,85ppm, m, 2P)
HC2'] (1,90-2,25ppm, m, 1P)
HC2'] (2,45-2,75ppm, m, 1P)
HC3] (3,30-3,95ppm, m, 8P, diast.)
HC4] (3,95ppm, bs, 1P)
HC5] (4,60ppm, s, 2P)
HC6] (3,40ppm, s, 3P)

2.26 (Ethoxyethyl)-(2,3,5,6-Tetramethylen-7-norbornyl)-ether

Eliminierungsversuche mit Kalium-tert.-butylat in Tetrahydrofuran führten unabhängig von der Größe der Schutzgruppe nur zur Bildung der Diene (64) und (65) (s. Abb. 28).

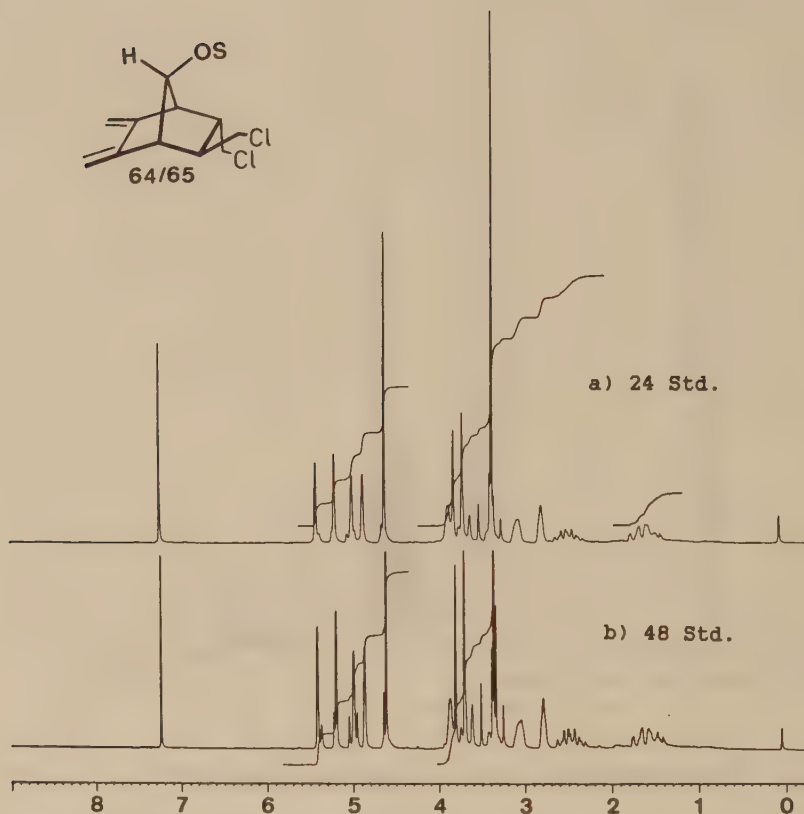
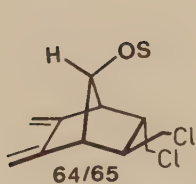
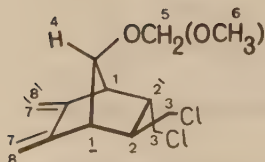


Abb. 28 ^1H -NMR-Spektrum von (65) (CDCl_3 , 80 MHz)

a) nach 24 Stunden bei 55°C

b) nach 48 Stunden bei 55°C



$\text{HC}[1]$	(2,79ppm, bs, 1P)
$\text{HC}[1]$	(3,05ppm, bs, 1P)
$\text{HC}[2]$	(1,40-1,80ppm, m, 1P)
$\text{HC}[2']$	(2,30-2,60ppm, m, 1P)
$\text{HC}[3]$	(3,30-3,80ppm, m, 4P, diast.)
$\text{HC}[4]$	(3,87ppm, bs, 1P)
$\text{HC}[5]$	(4,60ppm, s, 2P)
$\text{HC}[6]$	(3,37ppm, s, 3P)
$\text{HC}[7,7']$	(5,19ppm, s, 1P; 5,40ppm, s, 1P)
$\text{HC}[8,8']$	(4,84ppm, s, 1P; 4,98ppm, s, 1P)

Die Bildung von (64) bzw. (65) ist binnen 2 Stunden abgeschlossen, und die Reaktion bleibt auf dieser Stufe stehen.

Eliminierungsversuche mit Cäsiumfluorid in HMPT bzw. DMF zeigten, daß das Reaktionsprodukt (63) im Gegensatz zum Dimethylketal (56) der Temperaturbelastung dieser Umsetzung nicht gewachsen ist, so daß vollständige Zersetzung beobachtet wird.

Es wird also eine Eliminierungsmethode mit kleiner Base benötigt, die es erlaubt, bei moderaten Temperaturen zu arbeiten.

Mittels Aliquat 336 [(Oct₃MeN)Cl] ist es möglich, eine Fest-Flüssig-Phasentransfer-Katalyse in reinem 2-Brom-Oktan durchzuführen⁶⁵⁾. Kaliumhydroxyd konvertiert unter diesen Bedingungen 2-Brom-Oktan bei Raumtemperatur quantitativ zu Okten. Fest-Flüssig-Phasentransfer-Katalysen mit Kaliumsalzen sind ebenfalls mit [18]Krone-6 als Katalysator bekannt⁶⁶⁾. Es ist somit zu erwarten, daß mittels [18]Krone-6 bei Raumtemperatur eine genügend große Konzentration dissoziierter Base in Tetrahydrofuran erzeugt werden kann, ferner sollte das gelöste Kaliumhydroxid als monomeres schwachgebundenes Ionenpaar vorliegen.

Die entscheidende Frage ist, ob die primären Cl-Atome durch die "nackten" OH-Ionen eliminiert oder substituiert werden.



Gibt man zu einer Lösung von (61) und katalytischen Mengen [18]-Krone-6 bei 0°C einen 10fachen Überschuß pulverfeingemahlene Kaliumhydroxyd, so erhält man nach 48-62stündigem Rühren bei Raumtemperatur sowie wässrigextraktivem Aufarbeiten mit nachfolgender chromatographischer Filtration (63) als leicht gelbliches Öl (Ausbeute 85-95%).

Eine Testumsetzung ohne [18]Krone-6 ergab nicht nur eine um eine Größenordnung kleinere Reaktionsgeschwindigkeit, es konnte auch ausschließlich die Bildung des Diens (64) beobachtet werden. Dies stützt die Vermutung, daß die aktiven Teilchen bei der Eliminierung unter Zusatz von [18]Krone-6 "nackte" OH-Ionen sind.

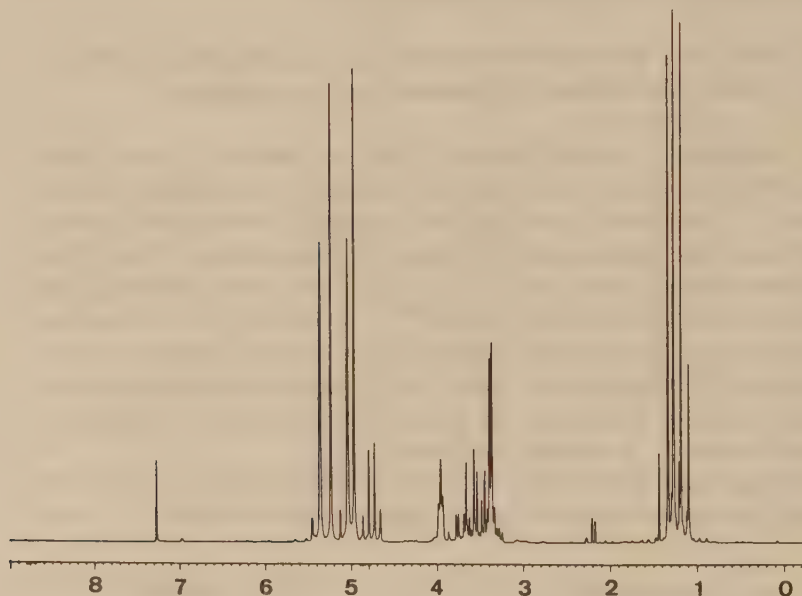
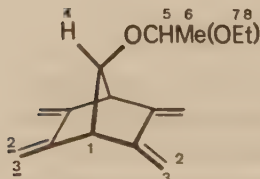


Abb. 29 ^1H -NMR-Spektrum von (63) (CDCl_3 , 80 MHz)



$\text{HC}[1]$	(3,37ppm, d, 2P)
$\text{HC}[2,2]$	(5,22ppm, s, 2P; 5,36ppm, s, 2P)
$\text{HC}[3,3]$	(4,95ppm, s, 2P; 5,01ppm, s, 2P)
$\text{HC}[4]$	(3,96ppm, t, 1P)
$\text{HC}[5]$	(4,75ppm, q, 1P)
$\text{HC}[6]$	(1,29ppm, d, 3P)
$\text{HC}[7]$	(3,22-3,88ppm, m, 2P, diast.)
$\text{HC}[8]$	(1,16ppm, t, 3P)

$$J_{5,6} = 5,7 \text{ Hz}$$

$$J_{7,8} = 6 \text{ Hz}$$

2.27 2,3,4,5-Tetramethylen-7-norbornanol

Die Abspaltung der Schutzgruppe erfolgt in abs. Methanol mit katalytischen Mengen p-Toluolsulfonsäure. 20minütiges Rühren bei Raumtemperatur, Neutralisieren mit wasserfreiem Kaliumcarbonat und chromatographische Filtration liefert (58) als gelbliches Öl. (58) kann bei -20°C aus Methyl-tert.-butylether unter Zugabe von Pentan zur Kristallisation gebracht werden. Obwohl beträchtliche Mengen in der Mutterlauge verbleiben, erhält man mit ca. 80% Ausbeute (58) in Form leicht gelblicher verwachsener Kristalle.

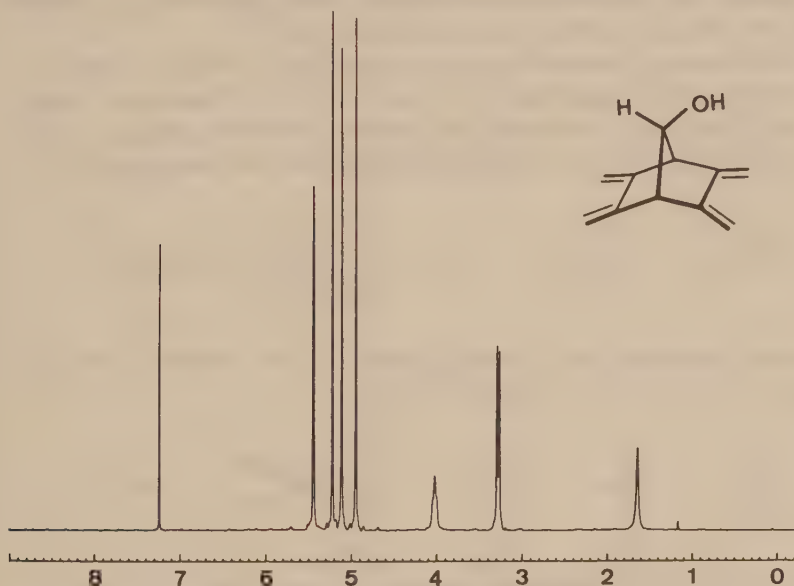
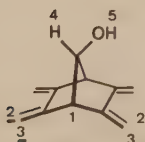


Abb. 30 ^1H -NMR-Spektrum von (58) (CDCl_3 , 80 MHz)



HC[1]	(3,28ppm, d, 2P)
HC[2,2]	(5,21ppm, s, 2P; 5,43ppm, s, 2P)
HC[3,3]	(4,93ppm, s, 2P; 5,11ppm, s, 2P)
HC[4]	(4,02ppm, t, 1P)
HC[5]	(1,66ppm, bs, 1P)

2.28 2,3,5,6-Tetramethylen-7-norbornanon



Die Swern-Oxidation mittels mit Oxalylchlorid^{60,61)} aktiviertem DMSO liefert mit hervorragender Ausbeute das Zielmolekül (9). Der Reaktionsmechanismus wird wie folgt angenommen⁶⁰⁾:

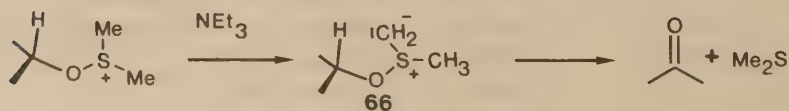
Das Oxalylchlorid reagiert stark exotherm bei -78°C mit DMSO zu Chlor-dimethyl-sulfonium-chlorid. Dabei darf die Temperatur nicht über -20°C ansteigen, da sonst das Sulfoniumchlorid beginnt, sich unter HCl-Abspaltung in Chlormethyl-methyl-sulfid umzulagern.



Zu dieser Mischung gibt man den Alkohol, der daraufhin das am Schwefel gebundenen Chlor substituiert.



Abschließend wird Triethylamin zugesetzt, es bildet sich daraufhin das Sulfoniumylid (66), welches in einer intramolekularen Reaktion in das Keton (9) und Dimethylsulfid zerfällt.



Die Reaktionsmischung wird nach der Zugabe des Triethylamins langsam auf Raumtemperatur aufgewärmt und wässrigextraktiv aufgearbeitet. Chromatographische Filtration mit Methylenchlorid über Florisiel trennt entstandene schwefelhaltige Zersetzungsprodukte ab. Die Ausbeute liegt bei ca. 90%.

Das rohe Keton (9) wird mittels Hochdruckflüssigkeitschromatographie über eine chemischgebundene Diolphase von Verunreinigungen befreit und in Methyl-tert.-butylether bei -20°C unter Lichtabschluß aufbewahrt. Charakteristisch für (9) ist seine extreme Säureempfindlichkeit besonders in konzentrierten Lösungen. Es muß daher stets mit silanisierten Glasgeräten gearbeitet werden.

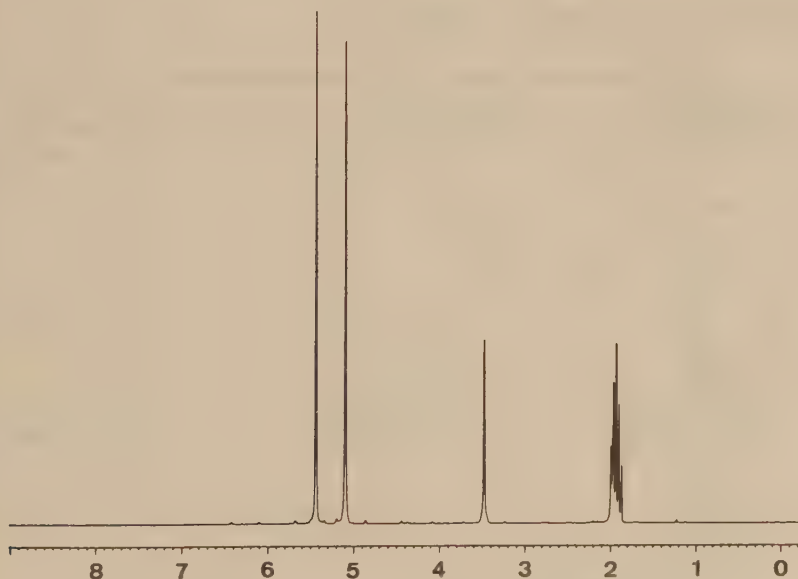
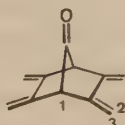


Abb. 31 ^1H -NMR-Spektrum von (9) (D_3CCN , 80 MHz)



HC1]	(3,47ppm, s, 2P)
HC2]	(5,42ppm, s, 4P)
HC3]	(5,09ppm, s, 4P)

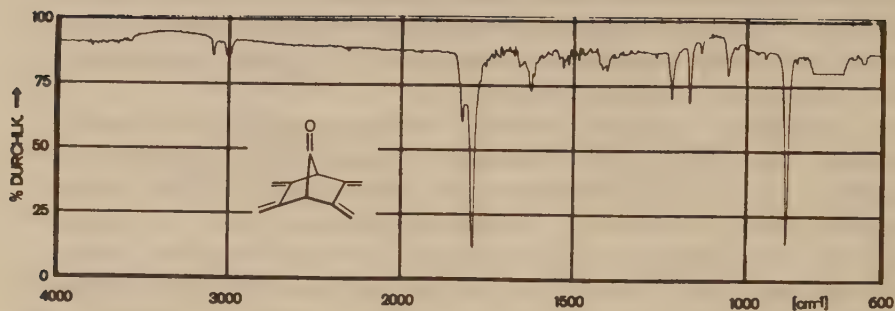


Abb. 32 IR-Spektrum von (9) (CCl_4)

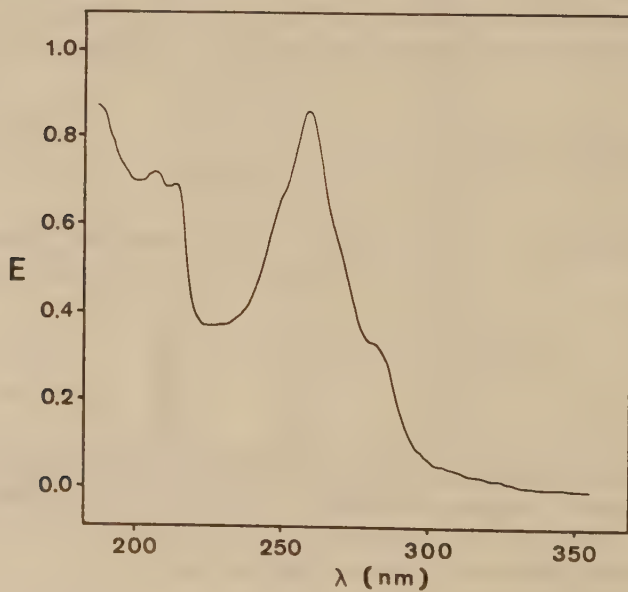
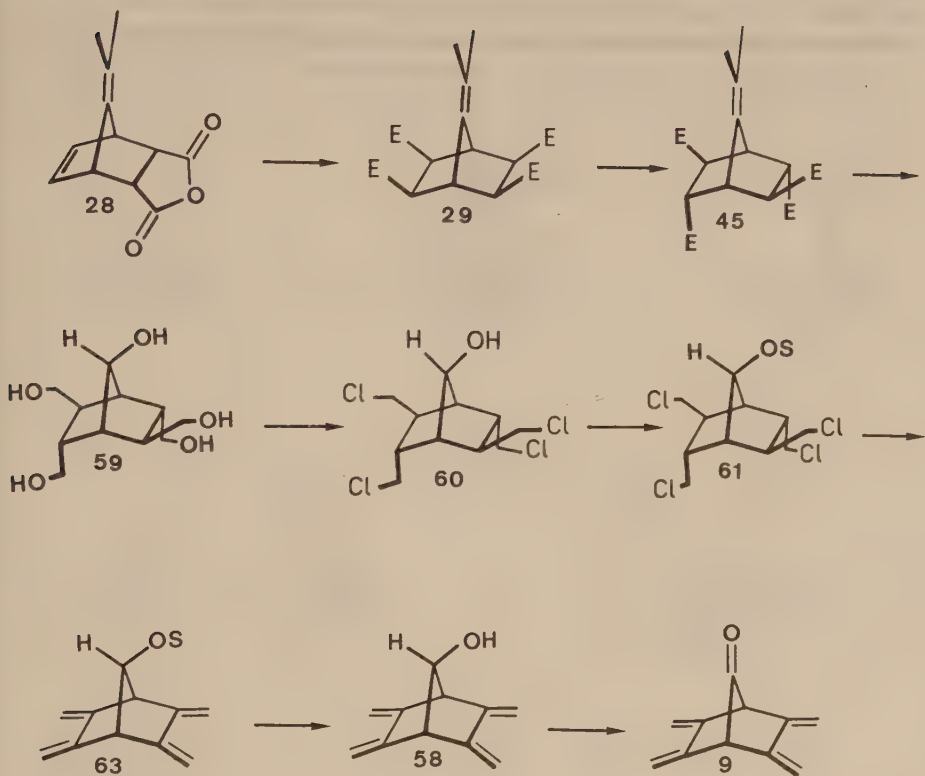


Abb. 33 UV-Spektrum von (9) (Pentan)

$\epsilon(280 \text{ nm}) = 3500 \text{ sh}$, $\epsilon(256 \text{ nm}) = 9000$

$\epsilon(212 \text{ nm}) = 7100$, $\epsilon(205 \text{ nm}) = 7400$

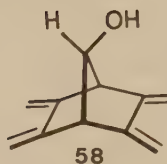
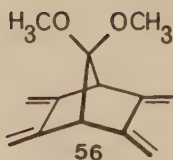
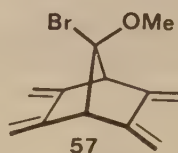
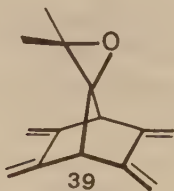
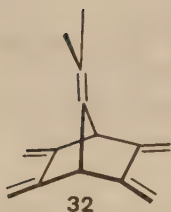
2.29 Zusammenfassung



Zur Synthese ausreichender Mengen des Tetramethylenbenzol-Vorläufers (9) steht eine siebenstufige Synthesesequenz zur Verfügung. Diese gestattet mit einer Gesamtausbeute von ca. 25% das gut zugängliche Dimethylfulven-MSA-Addukt (28) in das Tetramethylen-7-norbornanon (9) zu überführen.

Der markante Punkt der Synthese dürfte die sterischgehinderte Eliminierung der primären Chloride in (61) durch "nackte" OH-Ionen sein.

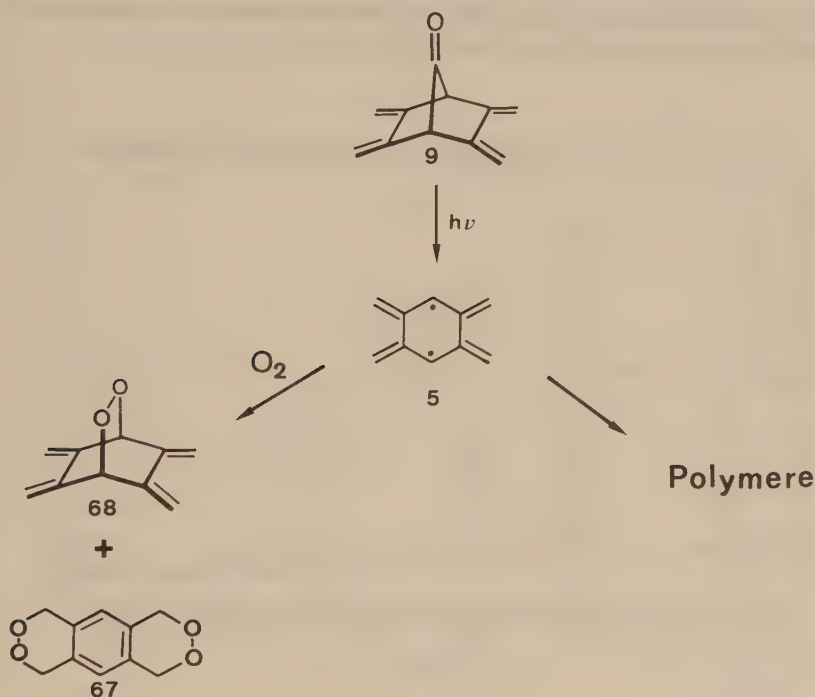
Im Zuge der Syntheseversuche wurden außer dem Keton (9) die folgenden substituierten Tetramethylenbornanderivate erhalten.



(32), (56) und (58) sind in sehr guten Ausbeuten zugänglich und dürften damit von synthetischem Interesse sein.

3. Spektroskopische Charakterisierung des matrixisolierten
2,3,5,6-Tetramethylen-1,4-cyclohexandiyls

Die Synthese des Ketons (9) war in der Erwartung durchgeführt worden, daß (9) bei Bestrahlung unter Decarbonylierung das Diradikal (5) bildet.



In der Tat erweist sich (9) als photoreaktiv. Bei direkter sowie sensibilisierter Bestrahlung kommt es nach wenigen Minuten zur Bildung von Polymeren. Führt man die Reaktion in Gegenwart von Sauerstoff aus, dann wird die Bildung der Polymere durch die von Bartmann sowie Stevermann bereits charakterisierten Peroxide (67) und (68) zurückgedrängt¹⁷⁾.

3.1 UV/VIS- und IR-Spektren des Tetramethylenbenzols

Mit dem Ziel, das passive Diradikal (5) zu charakterisieren, wurde die Bestrahlung unter Matrixbedingungen* wiederholt. Kokondensation von (9) und Argon auf ein auf 20 K gekühltes BaF_2 -Fenster ergab eine klare Argonmatrix, die das in Abb. 34 abgebildete IR-Spektrum des Ketons zeigte. Das UV-Spektrum entspricht dem auf Seite 64 abgebildeten und ist oberhalb 320 nm leer.

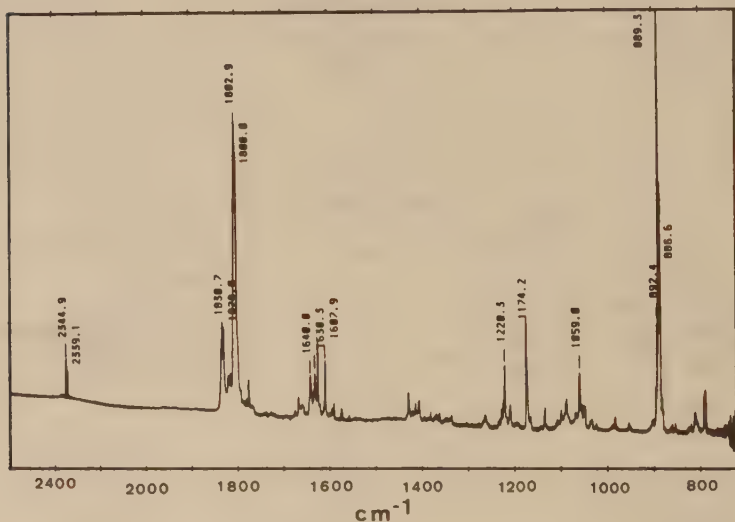


Abb. 34 IR-Spektrum des matrixisolierten Ketons (9)

* Diese Experimente wurden im Institut für Organische Chemie der Universität Gießen durchgeführt. Herrn Prof. Dr. G. Maier und Herrn Dr. H.-P. Reisenauer danke ich für die Hilfe bei diesen Untersuchungen.

Wird diese Matrix mit Licht der Wellenlänge 313 nm (Spaltbreite ± 10 nm) bestrahlt, dann beobachtet man bereits nach wenigen Minuten das Auftreten einer tiefroten Farbe.

Im IR-Differenzspektrum (Abb. 35) erkennt man, daß die Carbonylbande bei 1800 cm^{-1} zugunsten der bei 2132 cm^{-1} absorbierenden Bande des Kohlenmonoxids⁶⁷⁾ verschwindet und die intensive "out of plane" Schwingung der exo-Methylenwasserstoffe bei 890 cm^{-1} durch zwei neue Banden bei 854 und 810 cm^{-1} ersetzt wird.

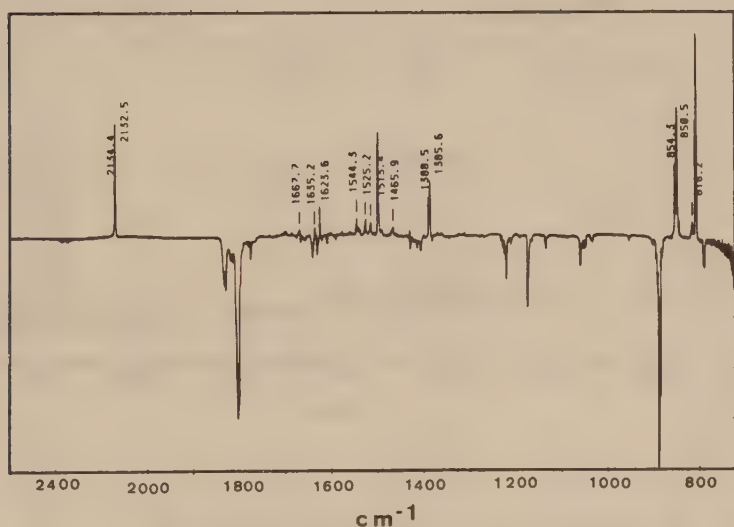


Abb. 35 IR-Differenzspektrum nach 5minütiger Bestrahlung von (9)

Nach 45minütiger Bestrahlung ist die Kohlenmonoxidentwicklung quantitativ abgeschlossen. Eine weitere Veränderung der Banden des IR-Spektrums wird nicht mehr beobachtet und man registriert das in Abb. 36 dargestellte Spektrum.

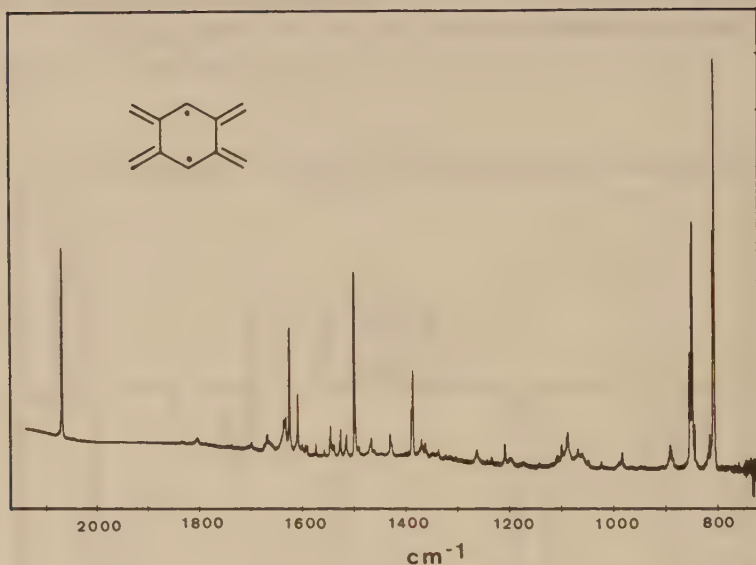


Abb. 36 IR-Spektrum des Tetramethylenbenzols (5)

Die zeitliche Intensitätsänderung der Banden bei 890, 854 und 810 cm^{-1} ist in Abb. 37 dargestellt. Es ist zu erkennen, daß das Substrat vollständig abreagiert und daß die neuen Banden gleichzeitig gebildet werden, so daß angenommen werden kann, daß keine sekundären Photoreaktionen stattgefunden haben.

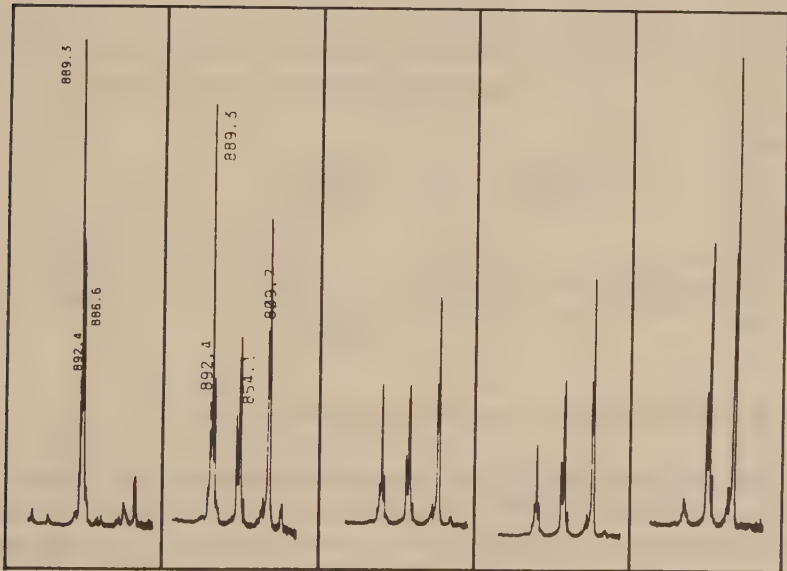
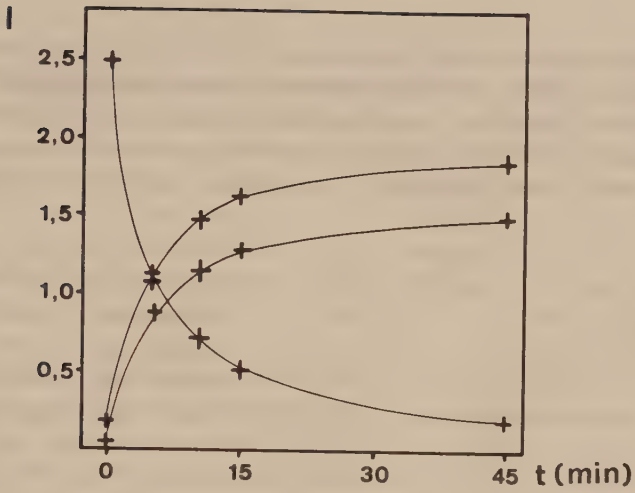


Abb. 37 Zeitliche Abhängigkeit der Intensität der Banden bei 890, 854 und 810 cm^{-1}

Das UV-Spektrum des nach 45minütiger Bestrahlung erhaltenen Produktes ist in Abb. 38 wiedergegeben. Unter der Annahme eines quantitativen Umsatzes ergeben sich aufgrund der bekannten Extinktionskoeffizienten des Ketons (9) für die Extinktionskoeffizienten der neuen UV-Banden, die in der Abb. 38 angegebenen Werte.

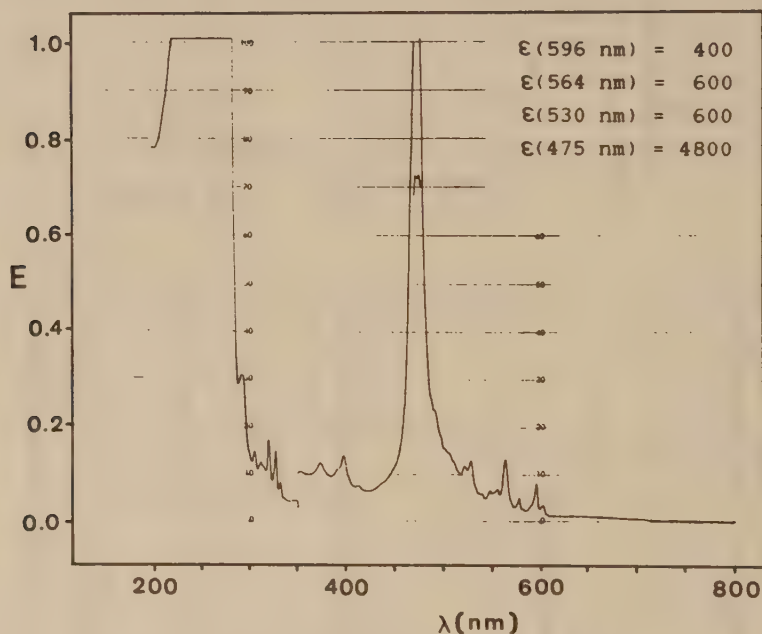


Abb. 38 UV/VIS-Spektrum des Tetramethylenbenzols (5)

Das UV-Spektrum stimmt gut mit dem für das Triplett-TMB berechneten überein (Tab. 4)^{16a)}. Besonders charakteristisch sind die intensitätsschwachen Banden bei 530, 564 und 596 nm, die mit der vorhergesagten verbotenen Bande bei 570 nm korrespondieren. Für das Singulett-TMB sind keine Absorptionen in diesem Bereich zu erwarten. In Tab. 4 sind zum Vergleich die für die Singulett- und Triplett-Verbindung berechneten Banden aufgeführt.

Tab. 4 Berechnete Absorptionsmaxima für das Tetramethylenbenzol^{16a)}

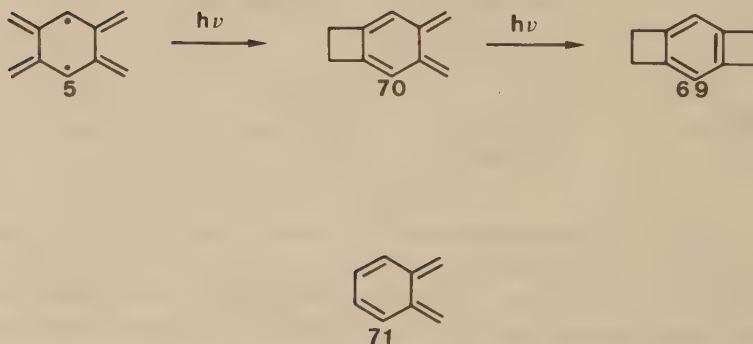
Singulett-TMB	Triplet-TMB
417 nm	573 nm
366 nm	446 nm
252 nm	342 nm

Charakteristisch für die Struktur des Diradikals sind die intensiven IR-Banden bei 854 und 810 cm^{-1} . Eine analoge Verschiebung der "out of plane" Schwingung der Exomethylenprotonen wird auch beim Allylradikal⁶⁸⁾ sowie dem Diradikal (15)²²⁾ beobachtet. Die entsprechenden Vergleichswerte sind in Tab. 5 dargestellt.

Tab. 5 "out of plane" Deformationsschwingungsfrequenzen der Exomethylenprotonen in Radikalen

	(= CH ₂) cm^{-1}	($\begin{smallmatrix} \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \end{smallmatrix}$ -H) cm^{-1}	Lit.
	802	985	[68]
	767	-	[22]
	810	854	

Im Gegensatz zum Diradikal (15) führt selbst eine längere Bestrahlung bei 475 bzw. 596 nm zu keiner Veränderung des UV/VIS- bzw. IR-Spektrums. Erst bei intensiver Bestrahlung mit kurzwelligem Licht (254 nm) beobachtet man eine langsame Abreaktion des Tetramethylenbenzols (5). Nach 15 Stunden ist das Spektrum des Diradikals verschwunden, und man erhält die in Abb. 39 und 40 wiedergegebenen IR- und UV-Spektren. Wie die zum Vergleich wiedergegebenen IR- und UV-Spektren des Benzodicyclobutens (69) und Orthochinodimethans (71)⁶⁹⁾ zeigen, ist es zu einem photochemisch induzierten Ringschluß gekommen, wobei die Gerüstschwingungen bei 1203, 1300 und 1445 cm^{-1} sowie die UV-Absorptionen bei 273, 278 und 285 nm dem Benzodicyclobuten (69) und die UV-Absorptionen im Bereich zwischen 350 und 400 nm dem Orthochinodimethan (70) zuzuordnen sind. Die für das Orthochinodimethan charakteristische intensive "out of plane" Schwingung der Exomethylenprotonen bei 870 cm^{-1} wird von einem kleinen Satelliten bei 871 cm^{-1} begleitet, der dem Benzodicyclobuten (69) zugeordnet werden kann.



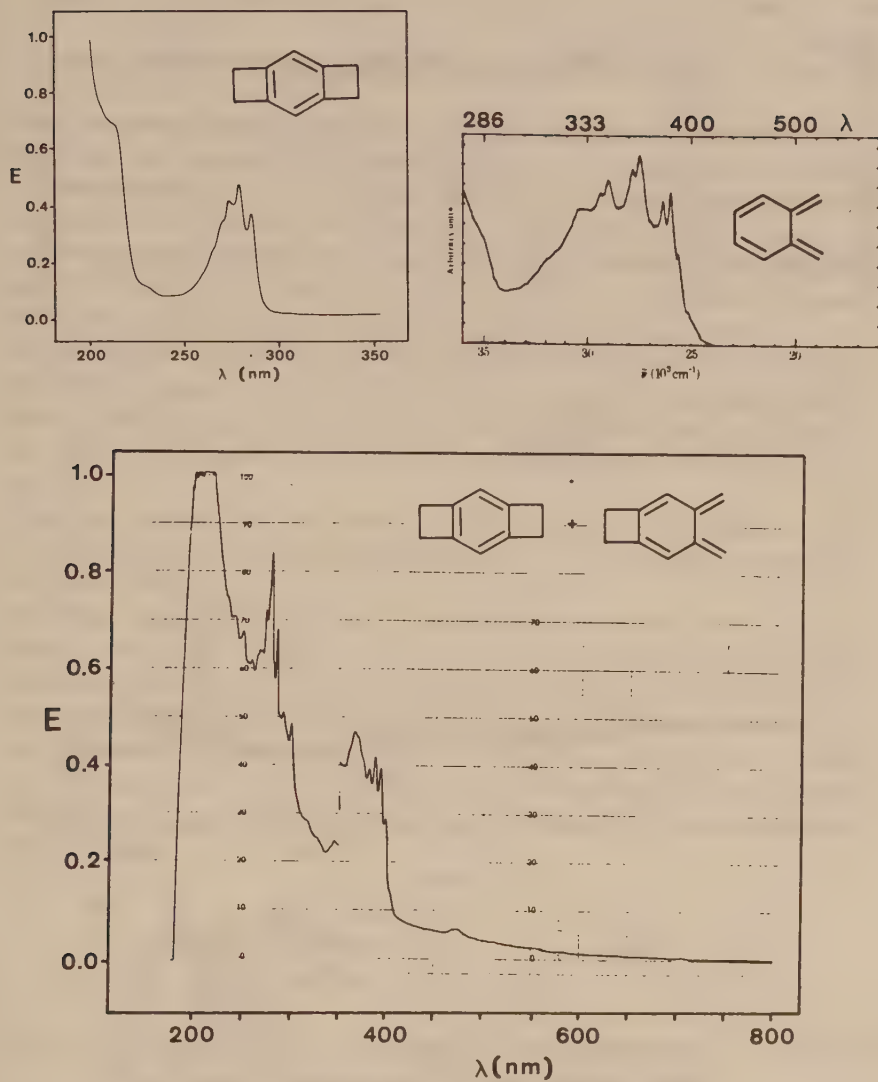


Abb. 39

UV-Spektrum nach 15stündiger Bestrahlung mit kurzwelligem Licht (254nm)

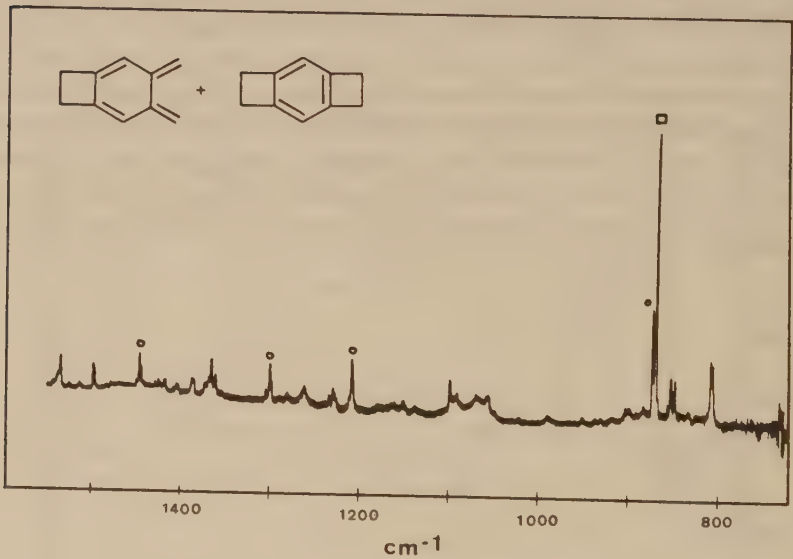
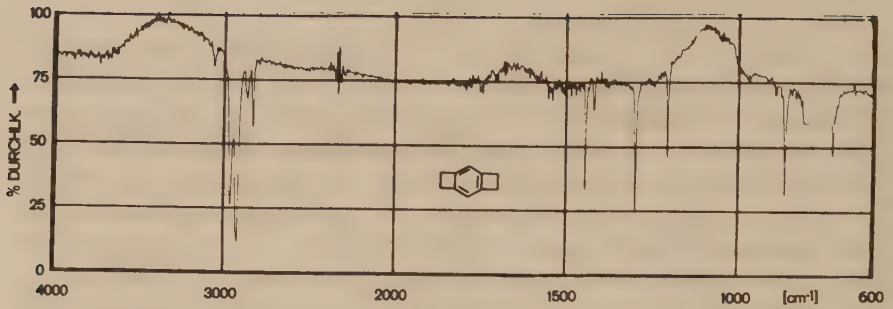
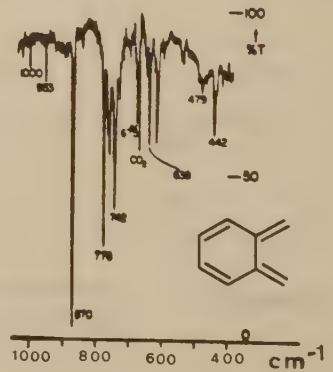


Abb. 40

IR-Spektrum nach 15stündiger Bestrahlung mit kurzwelligem Licht (254nm)

- Benzodicyclobuten (69)
- Orthoquinodimethan (70)



3.2 ESR-Spektrum des Tetramethylenbenzols*

Auf der Grundlage der IR-Matrixexperimente konnte nun das ESR-Spektrum des matrixisolierten Diradikals (5) aufgenommen werden. Überkondensieren einer molekulardispersen festen Mischung des Ketons (9) in Adamantan-d¹⁶ auf den gekühlten Probenkopf (Saphir, 15K) eines ESR-Spektrometers ergibt eine weiße schneeähnliche Matrix. Diese verfärbt sich während 45minütiger Bestrahlung mit monochromatischem Licht der Wellenlänge 310 nm (Spaltbreite ± 10 nm) hellgelb. Das resultierende ESR-Spektrum (Abb. 42) zeigt ein breites singulettähnliches ESR-Signal. Homogenisieren der Matrix durch Tempern bei 150K führt zu dem besser aufgelösten Spektrum in Abb. 43, dies verändert sich durch erneutes Tempern nicht mehr.

Gleichzeitig mit dem Entstehen des $\Delta m=1$ Signals ($H_0=3404$ G) ist das Erscheinen des Halbfeldsignals bei 1693 G ($\Delta m=2$) zu beobachten (Abb. 44).

Nach Wassermann⁷⁰⁾ beruhen die experimentell beobachteten ($\Delta m=1$)-Resonanzen einer Probe zufallsorientierter Diradikale hauptsächlich auf der relativ kleinen Anzahl von Molekülen, bei denen eine der drei magnetischen Achsen annähernd parallel zum äußeren Magnetfeld liegt. Den drei möglichen Orientierungen werden symmetrisch zum H_0 -Wert je zwei Absorptionen zugewiesen, deren Abstand proportional zu dem entsprechenden in Abb. 41 wiedergegebenen Ausdruck ist.

$$\begin{array}{lll} 2D & \text{für } H \parallel Z \\ D+3E & \text{für } H \parallel X & \text{mit } D>3E \\ D-3E & \text{für } H \parallel Y \end{array}$$

Abb. 41 Abstand der Absorptionen der Z-(bzw. X, bzw. Y) orientierten Diradikale⁷⁰⁾

* Diese Untersuchungen wurden im Fachbereich Chemie der Gesamthochschule Essen durchgeführt. Herrn Prof. Dr. R. Sustmann und Herrn Dipl.-Chem. W. Müller danke ich für diese Untersuchungen.

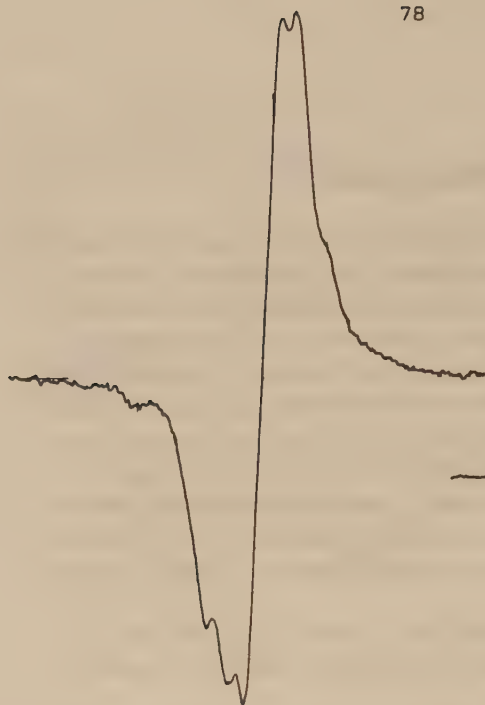


Abb. 42 ESR-Spektrum des
Tetramethylenbenzols bei 15K

Abb. 44 ESR-Spektrum des
Tetramethylenbenzols bei 15K

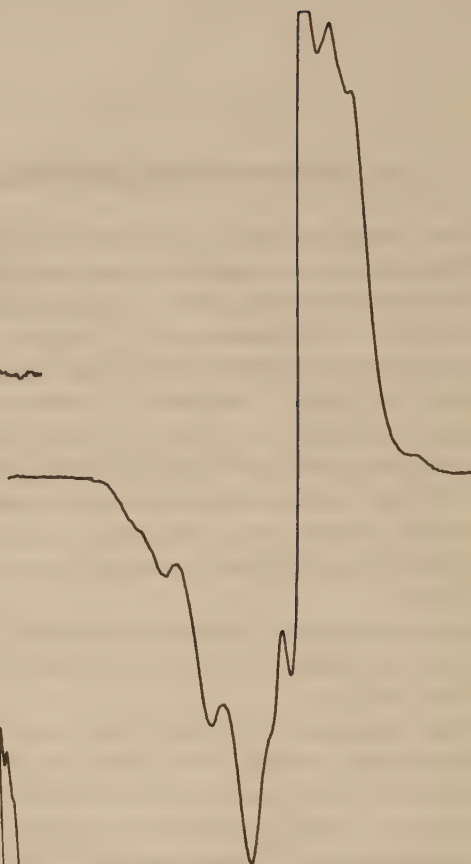
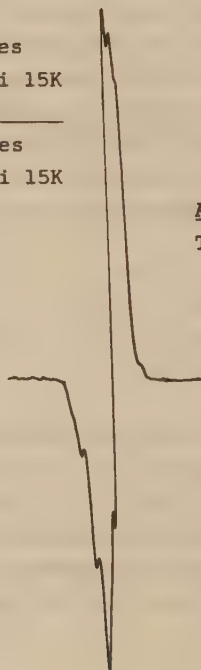


Abb. 43 ESR-Spektrum des
Tetramethylenbenzols bei 15K



$H(Z_1) = 3351 \text{ G}$
 $H(X_1) = 3380 \text{ G}$
 $H(Y_1) = 3387 \text{ G}$
 $H(Y_2) = 3419 \text{ G}$
 $H(X_2) = 3430 \text{ G}$
 $H(Z_2) = 3441 \text{ G}$

Aus den in Abb. 44 wiedergegebenen G-Werten ergeben sich somit die Nullfeldparameter zu:

$$|D|/hc = 0,0042\text{cm}^{-1}$$

$$|E|/hc = 0,0009\text{cm}^{-1}$$

Nach der von Zuclich⁷¹⁾ angegebenen Gleichung läßt sich mittels des D-Wertes ein angenäherter mittlerer Abstand für die beiden ungepaarten Elektronen eines Diradikals angeben.

$$r = \sqrt[3]{\frac{10^{-24} (\text{cm})^2}{|D|/hc \text{ cm}^{-1}}}$$

	$ D /hc$	r	Lit.
	$0,0042\text{cm}^{-1}$	6,1A	
	$0,025\text{cm}^{-1}$	3,4A	[15]
	$0,0204\text{cm}^{-1}$	3,6A	[20]

Man sieht, daß der Abstand der ungepaarten Elektronen des TMBs näherungsweise der Länge der Moleküldiagonalen entspricht.

Die Tatsache, daß bei 15K ein ESR-Spektrum beobachtet werden kann, bedeutet, daß der Triplett-Zustand des TMBs höchstens 1 kcal/mol über dem Singulett-Zustand liegen kann. Die Auswertung der Temperaturabhängigkeit des ESR-Signals zwischen 15 und 80K engt diesen Bereich nochmals erheblich ein.

Tab. 6 zeigt die Abhängigkeit der Signalhöhe (Abstandspitze Y1 zu Spitze Y2) von der Temperatur.

Tab. 6 Abhängigkeit der Signalintensität von der Temperatur

Temp.	1/Temp.	Int.
[K]	[1/K]	[cm]
80	0.0125	11.01
60	0.0167	14.18
40	0.0250	20.00
15	0.0667	42.58

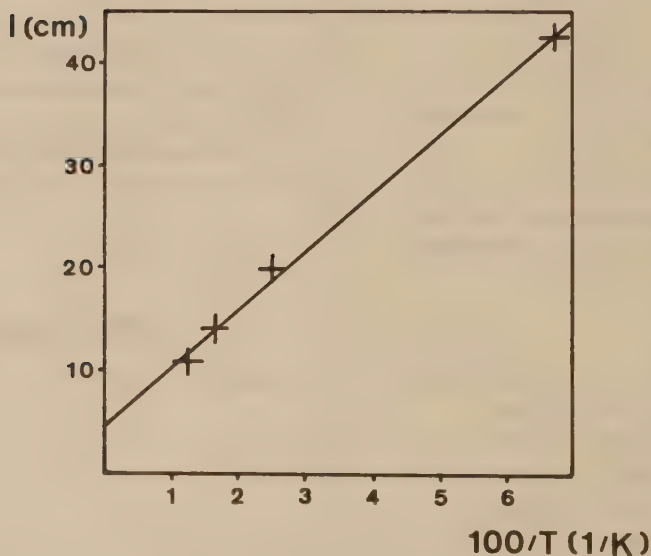


Abb. 45 Curie-Weiß-Plot ($r = 0,9985$)

Nach dem Curie'schen Gesetz nimmt die Signalintensität eines Triplett-Zustandes mit steigender Temperatur durch Populationsausgleich der magnetischen Zustände ab, wobei das Produkt aus T und I konstant bleibt.

$$I \times T = \text{const.}$$

Eine Geradenanpassung der in Tab. 6 angegebenen Daten ergibt entsprechend dem Curie'schen Gesetz eine Gerade mit guter Korrelation ($r=0,9985$).

Die Meßpunkte in Abb. 45 zeigen einen leichten, innerhalb der Meßungenauigkeit liegenden, konvexen Verlauf. Eine Auswertung mit dem um die Boltzmann-Verteilung zwischen Singulett- und Triplett-Zustand korregierten Curie'schen Gesetz⁷²⁾ zeigt, daß diese Abweichung höchstens einem Singulett-Triplett-Abstand von 0,02 kcal/mol entspricht.

$$I \times T = \text{const.} \times \frac{\exp[-\Delta E/RT]}{1 + 3\exp[-\Delta E/RT]}$$

Man kann also mit Gewißheit sagen, daß für TMB keine außergewöhnliche Stabilisierung des Singulett- gegenüber dem Triplett-Zustand existiert. Die Zustände sind wenigstens entartet. Wahrscheinlicher ist jedoch, daß Tetramethylenbenzol einen Triplett-Grundzustand besitzt.

Dieses Ergebnis steht in direktem Widerspruch zu den theoretischen Vorhersagen von Borden et. al., der für das TMB einen 5-7 kcal/mol stabilisierten Singulett-Grundzustand berechnet hat^{16a)}. Dieses Ergebnis ist ferner um so bemerkenswerter, als hier erstmals eine weit außerhalb der experimentellen Fehlergrenze liegende Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment aufgezeigt wird. In der sehr aktuellen Diskussion über die Grundzustandsmultiplizität der "disjoint" Diradikale⁷³⁾ waren die wiederholt festgestellten Widersprüche bisher stets mit dem Hinweis der experimentellen Unsicherheit abgetan worden. Dieser Einwand ist mit dem vorliegenden Beispiel widerlegt worden. Es ist nun die Aufgabe der Theorie, die bestehenden Konzepte neu zu überdenken.

4. Hyperfläche des Tetramethylenbenzols

Die Frage, inwieweit Diradikale echte Intermediate darstellen, die durch Energiebarrieren vor einer Weiterreaktion geschützt sind, wird in der Literatur bis in die jüngste Zeit kontrovers diskutiert. Ausgehend von der Vorstellung, daß freie Radikale stoßkontrolliert rekombinieren (siehe Tab. 7), ist es schwer vorstellbar, daß die analoge intramolekulare Reaktion eine endliche Aktivierungsbarriere besitzen soll. In diesem Sinne wurde noch unlängst von Doering⁷⁴⁾ eine thermochemische Analyse der Cyclopropan- und Cyclobutan-Ringöffnung vorgenommen, in der auf die energetische Nähe des jeweiligen Diyls zu dem entsprechenden Übergangszustand hingewiesen wurde. Auch eine theoretische Untersuchung von McIver⁷⁵⁾ weist darauf hin, daß das Tetramethylen nur ein entropiestabilisiertes Intermediat ist und eine Bildungsenthalpie identisch mit der des Übergangszustandes der Cyclobutanumlagerung besitzt.

Tab. 7 Rekombinationsgeschwindigkeiten freier Radikale bei 300K⁷⁶⁾

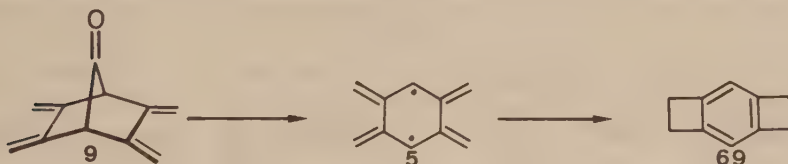
			l mol ⁻¹ s ⁻¹
Methyl + Methyl	—————>	C ₂ H ₆	2,4 x 10 ¹⁰
Ethyl + Ethyl	—————>	C ₄ H ₁₀	7,8 x 10 ⁹
Methyl + 2-Methylallyl	—————>	C ₅ H ₁₀	2,2 x 10 ⁹
2-Methylallyl + 2-Methylallyl	—————>	C ₈ H ₁₄	7,5 x 10 ¹⁰
Allyl + Allyl	—————>	C ₆ H ₁₀	8,5 x 10 ⁹

Auf der anderen Seite wurde durch die erfolgreiche Matrixisolierung einer Reihe von Diradikalen der unabweisbare Nachweis geliefert, daß es Diradikale gibt, die ein echtes Intermediat darstel-

len. Die Frage nach der Energiedelle von Diradikalen ist aber nicht nur von theoretischem Interesse, sondern auch für die Chemie dieser interessanten Zwischenstufen von entscheidender Bedeutung. Die Möglichkeit einer Reaktionsverzweigung oder einer Abfangreaktion wird in erster Linie durch diese Größe bestimmt. Unter diesem Aspekt ist die Kenntnis der Hyperfläche des TMBs von Interesse.

4.1 Thermolyse des 2,3,5,6-Tetramethylen-7-norbornanons (9)

Im Gegensatz zu seinem Verhalten in Lösung ist das Keton (9) in der Gasphase thermisch sehr stabil. Erst bei Temperaturen über 230°C kommt es zu einer Decarbonylierung, wobei als alleiniges Produkt Benzodicyclobuten (69) gebildet wird.



Die Reaktion folgt streng einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung. Die zwischen 240 und 300°C ermittelten Geschwindigkeitskonstanten sind in Tab. 8 aufgelistet. Ihre Temperaturabhängigkeit läßt sich durch die Arrheniusgleichung

$$k_1 = (1,50 \pm 0,13) \times 10^{14} \exp [-(43,07 \pm 0,09) \text{ kcal/mol} / RT] \text{ s}^{-1}$$

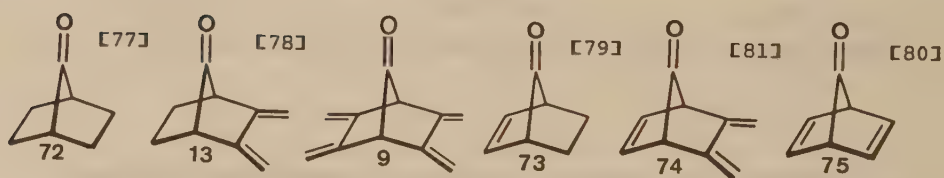
beschreiben, wobei die Fehlerangaben sich auf eine Vertrauensgrenze von 95% beziehen. Hieraus ergeben sich die Aktivierungsparameter zu:

$$\Delta H^\#(271^\circ\text{C}) = 41,99 \pm 0,09 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta S^\#(271^\circ\text{C}) = 3,14 \pm 0,16 \text{ cal/molK}$$

Tab. 8 Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k_1

Temperatur [°C]	Geschwindigkeitskonstante k_1 [s ⁻¹ x 10 ⁴]
240.22	0.693
250.20	1.538
261.44	3.683
261.44	3.661
270.40	7.189
280.67	15.020
290.30	29.340
290.30	29.480
302.05	64.620



E_a [kcal/mol]:

>50 ≈50 43,1 29,6 25,6 16

lg A:

- - 14,2 13,5 13,0 13,0

Abb. 46

Aktivierungsenergien der Decarbonylierung
unterschiedlicher 7-Norbornanon-Derivate

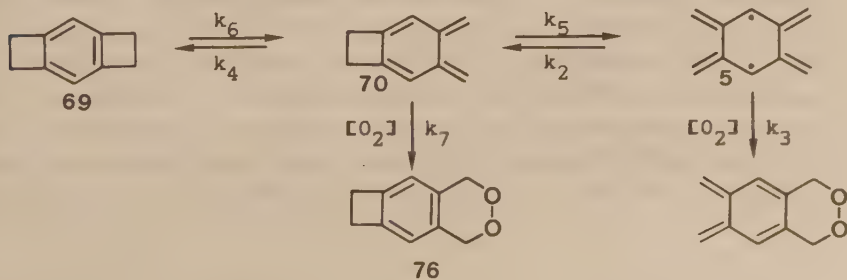
Vergleicht man die Aktivierungsenergie für die Decarboxylierung der in Abb. 46 gezeigten 7-Norbornanonderivate, so sieht man, daß, wie zu erwarten, von links nach rechts mit zunehmender Stabilität des Produktes dieser Wert stark abnimmt. Zwischen (9) und (73) macht offensichtlich die Reaktionsenthalpie einen beträchtlichen Sprung, was sich entsprechend auf die Aktivierungsenergie auswirkt. Bemerkenswert ist, daß Orthochinodimethan (71) deutlich leichter gebildet wird als 1,3-Cyclohexadien.

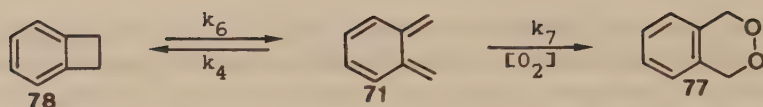
4.2 Thermolyse des Benzodicyclobutens (69)

Benzodicyclobuten (69) war ebenso von Bartmann sowie Stevermann¹⁷⁾ bei der Thermolyse des 4,5-Dimethylen-1,2,6,7-octatetraens (6) erhalten worden. Auch bei dieser Reaktion war die Bildung des intermediären Diradikals (5) postuliert worden, welches danach über das o-Chinodimethan-Derivat (70) zu (69) cyclisiert.



Diese Reihenfolge legt nahe, daß das Diradikal (5) grundsätzlich ebenso ausgehend von (69) thermisch zugänglich sein sollte. Mit dem Ziel, die Reversibilität der obigen Reaktionsfolge zu demonstrieren, wurde Benzodicyclobuten (69) in Konkurrenz zu Benzocyclobuten (78) in Gegenwart von Sauerstoff thermolysiert. Dem Experiment lag die Überlegung zugrunde, daß (70) in Analogie zu o-Chinodimethan (71) mit Sauerstoff abgefangen werden kann, diese Reaktion jedoch, wie von Scholz⁸¹⁾ genau analysiert worden war, nur relativ langsam verläuft.





Wenn nun bei der Thermolyse von (69) bei erhöhter Temperatur auch das Diradikal (5) gebildet wird, dann sollte sich die Konkurrenzkonstante mit steigender Temperatur zunehmend zugunsten von (69) verschieben, denn für das Diradikal (5) kann eine stoßkontrollierte Reaktion mit Sauerstoff unterstellt werden⁸²).

Die konkurrierende Thermolyse von (69) und (78) in Gegenwart von Sauerstoff zeigt bei niedriger Temperatur (200°C), daß (70) und (71) in der Tat die gleiche Reaktivität aufweisen, jedoch wird mit steigender Temperatur keine nennenswerte Verschiebung der Konkurrenzkonstanten zugunsten von (69) beobachtet. Da die Konkurrenzkonstante über einen weiten Temperaturbereich (200-350°C) ungefähr gleich 1 ist, kann vielmehr angenommen werden, daß die Geschwindigkeitskonstanten k_4 , k_6 und k_7 für (69) und (78) in dem Temperaturbereich in erster Näherung übereinstimmen. Unter der Voraussetzung, daß (5) bei 400°C aus dem eingestellten Gleichgewicht abgefangen wird, was für eine Ringschlußbarriere kleiner als 25 kcal/mol und bei einer Sauerstoffkonzentration von 5×10^{-6} mol/l erfüllt sein sollte, läßt sich damit ein Mindestwert für die Bildungsenthalpiedifferenz zwischen (69) und (5) zu ca. 28 kcal/mol abschätzen (siehe Anhang 9.4).

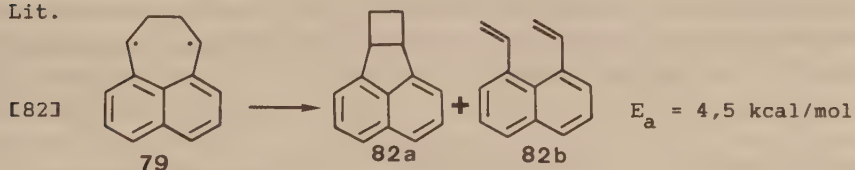
Tab. 9 Konkurrenzkonstante zwischen (69) und (78) in Abhängigkeit von der Temperatur

Temperatur [°C]	Konkurrenzkonstante
407.11	1.26
395.98	1.27
395.93	1.24
350.52	0.96
301.68	0.90
301.60	0.95
251.31	0.77
201.93	0.98

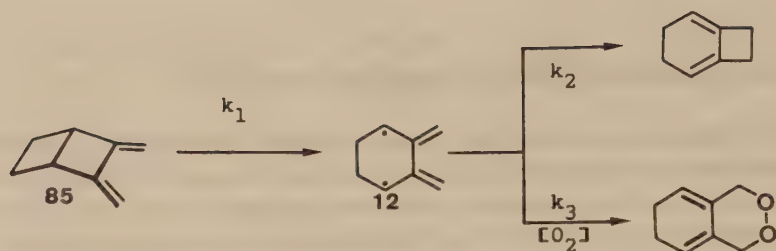
4.3 Enthalpiemulde des Tetramethylenbenzols (5)

Für die Bestimmung der Enthalpiemulde eines Diradikals stehen grundsätzlich zwei Methoden zur Verfügung: direkte kinetische Analyse der der Energiedelle zugrundeliegenden Reaktion oder Konkurrenzexperimente. Die erste Methode ist bei den Diradikalen (79), (80) und (81) benutzt worden, deren Umlagerungsgeschwindigkeiten in (82), (83) und (84) anhand der Intensität des ESR-Signals verfolgt wurde.

Lit.



Inwieweit diese Energiemulden durch Matrixeffekte beeinflusst werden und wie groß die Fehlergrenzen dieser Messungen sind, läßt sich nur schwer abschätzen⁸³⁾. Die zweite Methode wurde erstmals von Scholz zur Bestimmung der Energiedelle des 2,3-Dimethylen-1,4-Cyclohexandiyls⁸¹⁾ (12) benutzt. Hierzu wurde für das aus dem 2,3-Dimethylen-bicyclo[2.2.0]hexan (85) gebildete Diradikal (12) das Verhältnis der konkurrierenden Geschwindigkeitskonstanten, k_2/k_3 , ermittelt. Aus der Temperaturabhängigkeit dieses Quotienten ergibt sich dann die Differenz der Aktivierungsenergien der konkurrierenden Prozesse.



Unterstellt man nun, daß die Abfangreaktion mit Sauerstoff stoßkontrolliert erfolgt, dann ist die Differenz direkt mit der Energiedelle des Diradikals gleichzusetzen. Für das Diradikal (12) ergibt sich hierbei ein Wert von 15,5 kcal/mol. Mit der gleichen Technik sind daraufhin für eine Reihe von Diradikalen Energiedellen bestimmt worden (siehe Tab. 10).

Tab. 10 Nach der Scholz'schen Methode bestimmte Energiedellen von Diradikalen

Diradikal	E_a [kcal/mol]	Lit.
	15,5	[81]
	9	[85]
	16,6	[86]
	8,3	[87]

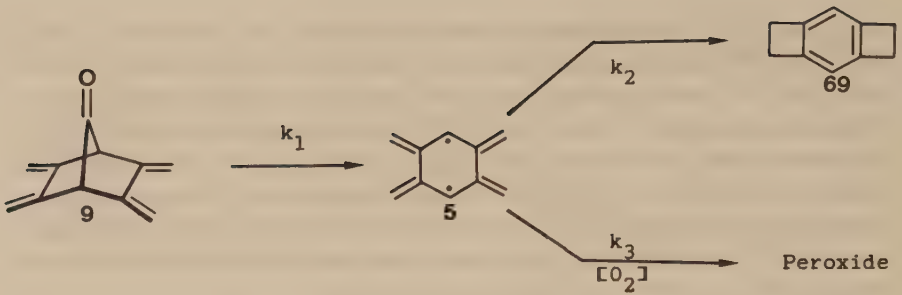
Mit der Sauerstoffkonkurrenzmethode wurde nun versucht, die Energiemulde des TMBs zu vermessen. Für die Messung wurde die in der Lit.⁸⁸⁾ beschriebene Apparatur verwendet. Sie gewährt eine Temperaturkonstanz besser als $0,1^{\circ}\text{C}$ und ermöglicht eine direkte Probenentnahme aus dem Reaktor mit nachfolgender GC-Analyse. Die Darstellung definierter Gasmischungen (Sauerstoff, Stoßparameter, Reaktand, Standard) wurde in der literaturbeschriebenen Mischapparatur⁸¹⁾ durchgeführt, die wegen des geringen Dampfdruckes des Substrates auf 60°C thermostatisiert wurde.

Um sicherzustellen, daß die gesuchte Konkurrenzkonstante nicht durch eine chemische Aktivierung des Diradikals verfälscht wird, erfolgten die Untersuchungen in Gegenwart von 150 Torr SF_6 als Stoßpartner, nachdem zuvor überprüft worden war, daß eine Halbierung der Stoßpartnerkonzentration ohne meßbare Auswirkung auf das Ergebnis war.

Wie Vorversuche gezeigt haben, besitzen das bicyclische Keton (9) und das als Produkt anfallende Benzodicyclobuten (69) identische GC-Faktoren, wie auch aufgrund der Untersuchungen von Ackman⁸⁹⁾ zu erwarten war.

Da die als Abfangprodukte des Diradikals mit Sauerstoff gebildeten Peroxide gaschromatographisch nicht quantitativ erfaßt werden konnten, erfolgte ihre Konzentrationsbestimmung durch Differenzbildung aus der Summe von Substrat und Umlagerungsprodukt gegenüber der Summe der Anfangskonzentrationen dieser Verbindungen. Die Thermolysen wurden zwischen 240 und 290°C bei einem vier- bis vierzigfachen Sauerstoffüberschuß durchgeführt, wobei die Absolutkonzentration des Sauerstoffs durch Druckmessung (siehe experimenteller Teil) mit hoher Genauigkeit bestimmt werden konnte. Die Auswertung wurde auf mehreren Verfeinerungsstufen vorgenommen. Bei der einfachsten Näherung wurde von dem im Schema 14 dargestellten Reaktionsverlauf ausgegangen. Im Hinblick auf den Sauerstoffüberschuß konnte der Abfangprozeß als eine Reaktion pseudo-erster Ordnung behandelt werden.

Der Quotient k_2/k_3 wurde für jede Temperatur durch Auftragen des Produktverhältnisses $[\text{69}]/[\text{Peroxide}]$ gegen die inverse Sauerstoffkonzentration (mindestens 3 Konzentrationen pro Temperatur) bestimmt. Trägt man den Logarithmus von k_2/k_3 gegen $1/T$ auf, dann



Schema 14 Reaktionsschema für TMB (5) in Gegenwart von Sauerstoff

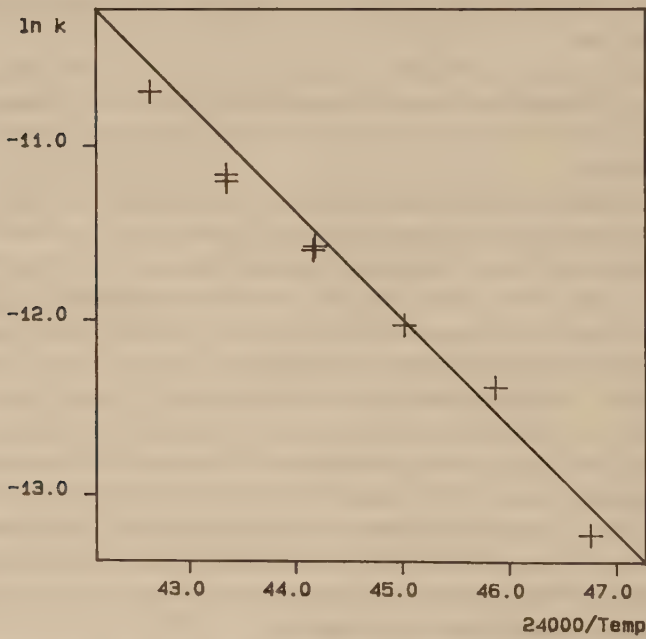
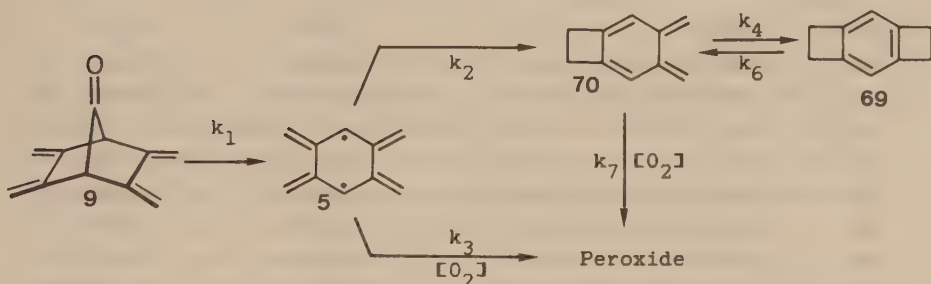


Abb. 47

Arrhenius-Plot für die Geschwindigkeitskonstantenverhältnisse (k_2/k_3) aus Schema 14

ergibt sich die in Abb. 47 dargestellte Gerade, deren Anstieg den Unterschied der Aktivierungsenergien der konkurrierenden Prozesse angibt, der im dargestellten Fall 27 ± 3 kcal/mol ausmacht.

Das der obigen Auswertung zugrundeliegende Schema 14 ist sicherlich unvollständig. Wie in Kapitel 4.2 bereits gesagt wurde, reagiert unter den Reaktionsbedingungen von 250°C das Benzodicyclobuten (69), wenn auch langsam, mit Sauerstoff ebenfalls zu den Peroxiden ab, was ein erweitertes Reaktionsschema 15 verlangt.



Schema 15 Erweitertes Reaktionsschema

Da eine geschlossene Auswertung der dem Reaktionsschema entsprechenden Differentialgleichung nicht mehr möglich war, wurde die Bestimmung des Quotienten k_2/k_3 durch Anpassung des nach obigen Schema simulierten Reaktionsverlaufs an die experimentell bestimmten Konzentrationszeitkurven mit Hilfe einer Simplex-Optimierung vorgenommen. Da die Geschwindigkeit der Peroxidbildung ausgehend von (69) praktisch mit der ausgehend von Benzocyclobuten (78) identisch ist (siehe Kapitel 4.2), wurden für k_4 , k_6 und k_7 die von Scholz ermittelten analogen Werte des o-Chinodimethans verwendet⁸¹⁾.

$$k_4 = 2,1 \times 10^{12} \exp [-(26,9 \text{ kcal/mol})/RT] \text{ s}^{-1}$$

$$k_6 = 3,4 \times 10^{14} \exp [-(40,4 \text{ kcal/mol})/RT] \text{ s}^{-1}$$

$$k_7 = 1,9 \times 10^7 \exp [-(11,3 \text{ kcal/mol})/RT] \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Setzt man k_3 gleich $10^{10} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, dann ergeben sich die in Tab. 11 aufgeführten Werte für die Umlagerungsgeschwindigkeit k_2 des Diradikals.

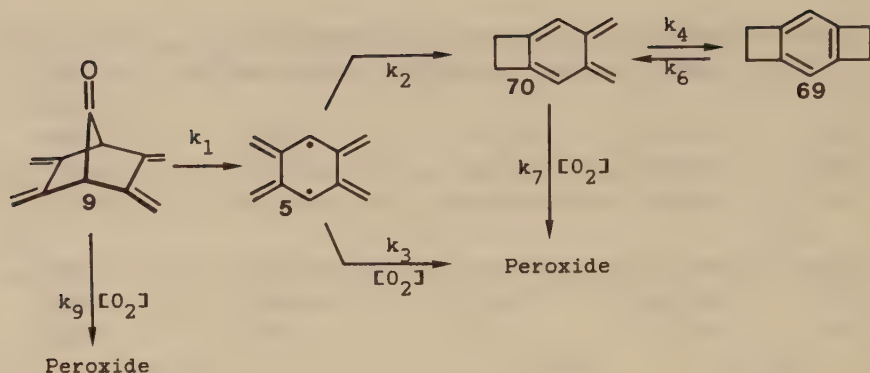
Tab. 11 Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k_2 nach der Auswertung entsprechend Schema 15

Lauf-Nr.	Temperatur [°C]	Sauerstoff [mol/l x 10 ⁵]	Geschw.Konst. k_2 [s ⁻¹ x 10 ⁻⁵]	Response [%]
35	289.78	3.37	1.7260	0.3037
34	289.78	1.67	1.9930	0.1127
33	289.78	0.78	2.2120	0.0249
17	280.33	4.80	1.1390	0.2924
16	280.33	2.57	1.2790	0.1568
29	280.43	2.47	1.2040	0.2377
28	280.43	1.42	1.2780	0.1835
15	280.43	1.09	1.3280	0.2339
14	280.73	0.68	1.3620	0.2414
27	280.43	0.54	1.3910	0.2452
10	270.17	5.25	0.7043	0.1680
8	270.17	2.80	0.7496	0.6231
32	270.07	2.55	0.7456	0.4149
9	270.17	2.09	0.8000	0.1655
7	270.07	1.51	0.8219	0.2006
31	270.02	1.29	0.8424	0.3487
13	270.37	1.12	0.9696	0.0956
30	269.96	0.74	0.8931	0.2010
12	270.27	0.71	0.8897	0.3456
20	259.91	2.23	0.5120	0.2339
18	259.91	0.95	0.5732	0.1910
19	259.91	0.56	0.5866	0.1042

Lauf-Nr.	Temperatur [°C]	Sauerstoff [mol/l x 10 ⁵]	Geschw.Konst. k_2 [s ⁻¹ x 10 ⁻⁵]	Response [%]
21	250.05	0.99	0.3497	0.3585
22	250.05	0.52	0.3868	0.1641
23	250.05	0.30	0.4036	0.2021
24	240.15	0.67	0.2322	0.2561
26	240.15	0.43	0.2341	0.4658
25	240.15	0.33	0.2150	0.8227

Wie man sieht, zeigen diese Werte eine gewisse Abhängigkeit von der jeweiligen Sauerstoffkonzentration. Offenbar ist das der Simulation zugrundeliegende Reaktionsschema nach wie vor unvollständig. Den Schlüssel für eine weitere Korrektur ergibt der Vergleich, der aus der Simplex-Optimierung resultierenden Werte für die Fragmentierung des bicyclischen Ketons (9) mit den in Kapitel 4.1 bestimmten Größen. Die Abreaktion des Ketons (9) in Gegenwart von Sauerstoff ist danach etwas schneller als im sauerstofffreien Milieu, wobei dieser Effekt mit steigender Temperatur zunimmt. Augenscheinlich findet unter den Reaktionsbedingungen ein, wenn auch nur sehr geringfügiger, sauerstoffinduzierter Zerfall des Ketons (9) statt. Formuliert man diesen Prozeß als bimolekulare Reaktion des Ketons mit Sauerstoff, dann ergibt sich das in Schema 16 dargestellte vollständige Reaktionsschema, in dem k_1 die in Kapitel 4.1 bestimmte Fragmentierungsgeschwindigkeit darstellt.

Mit diesem erweiterten Schema resultieren mit $k_3=10^{10} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ die in Tab. 12 aufgeführten Geschwindigkeitskonstanten für k_2 , die nach wie vor eine, wenn auch kleine, außerhalb der Fehlergrenze der Methode liegende Abhängigkeit von der Sauerstoffkonzentration aufweisen.



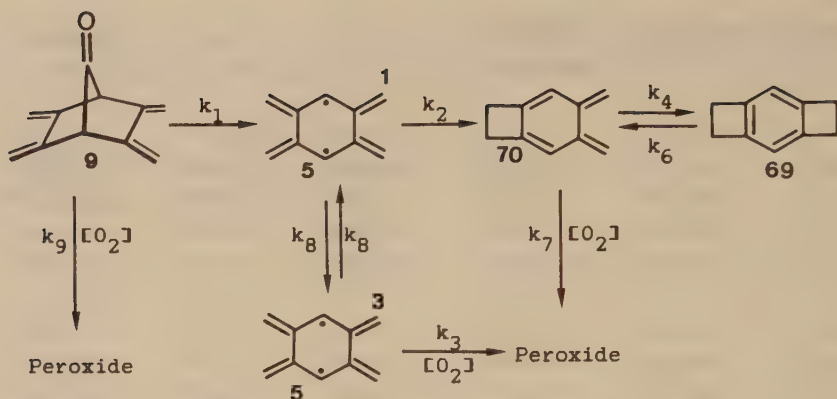
Schema 16 "Vollständiges" Reaktionsschema

Tab. 12 Geschwindigkeitskonstanten k_2 nach der Auswertung entsprechend Schema 16

Lauf-Nr.	Temperatur [°C]	Sauerstoff [mol/l x 10 ⁵]	k_2 [s ⁻¹ x 10 ⁻⁵]	k_9 [mol ⁻¹ s ⁻¹]	Response [%]
35	289.87	3.37	1.9260	2.965	0.2451
34	289.78	1.67	2.1440	2.344	0.2117
33	289.78	0.78	2.4490	6.210	0.0732
17	280.33	4.80	1.3230	2.743	0.3790
16	280.33	2.57	1.4270	3.074	0.2666
29	280.43	2.47	1.4000	4.801	0.2451
28	280.43	1.42	1.4610	6.326	0.2469
15	280.43	1.09	1.4680	4.588	0.1225
14	280.73	0.68	1.5960	6.145	0.3074
27	280.43	0.54	1.5970	8.744	0.2745
10	270.17	5.25	0.8685	2.115	0.1869
8	270.17	2.80	0.9047	2.939	0.3311
32	270.07	2.55	0.9196	3.660	0.2950
9	270.17	2.09	0.9218	2.858	0.1717

Lauf-Nr.	Temperatur [°C]	Sauerstoff [mol/lx10 ⁵]	k_2 [s ⁻¹ x10 ⁻⁵]	k_9 [l mol ⁻¹ s ⁻¹]	Response [%]
7	270.07	1.51	0.9183	2.677	0.2676
31	270.02	1.29	0.9805	4.126	0.3910
13	270.37	1.12	1.0130	2.497	0.0936
30	269.96	0.74	1.0280	4.938	0.2362
12	270.27	0.71	1.0080	4.821	0.3781
20	259.91	2.23	0.5966	1.474	0.2435
18	259.91	0.95	0.6489	2.297	0.2107
19	259.91	0.56	0.6574	2.853	0.2068
21	250.05	0.99	0.4096	1.585	0.2763
22	250.05	0.52	0.4402	1.982	0.1837
23	250.05	0.30	0.4706	3.034	0.1985
24	240.15	0.67	0.2709	1.082	0.2410
26	240.15	0.43	0.2849	1.879	0.3679
25	240.15	0.33	0.2710	2.712	0.6310

Sucht man nach weiteren Verfeinerungen für das obige Reaktionsschema, dann denkt man an das Singulett-Triplett-Gleichgewicht des Diradikals (5). Wie aus Untersuchungen von Jelich²¹⁾ hervorgeht, sollte nur das Triplett-Diradikal schnell mit Sauerstoff reagieren, und die Umlagerung sollte aus dem Singulett-Zustand erfolgen, so daß man zur Simulation eigentlich die in Schema 17 angegebene Form verwenden sollte.



Schema 17 "Vollständiges" Reaktionsschema unter Berücksichtigung des Singulett-Triplett-Gleichgewichtes von (5)

Dieses Schema ist praktisch mit dem in Schema 16 identisch, wenn die Geschwindigkeit der Singulett-Triplett-Einstellung schnell gegenüber der Abreaktion des Diradikals ist.

Für die Abfangreaktion des Triplett-Diradikals war eine stoßkontrollierte Reaktion unterstellt worden. In der einfachsten Näherung ergibt sich diese zu⁹⁰⁾:

$$k_3 = L (\sigma_a + \sigma_b)^2 (80 \pi RT/\mu)^{1/2} \quad (\text{l mol}^{-1} \text{s}^{-1})$$

σ in cm

L in mol^{-1}

R in $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$

T in K

μ in g mol^{-1}

wobei σ_a und σ_b die Stoßquerschnitte der reagierenden Moleküle sind und μ deren reduzierte Masse. Nimmt man für das Diradikal einen Stoßquerschnitt von 6 Å (entsprechend dem mittleren Abstand der ungepaarten Elektronen, s. Kap. 3.2) und für Sauerstoff von 3.6 Å⁹¹⁾ an, dann ergibt sich für

$$k_3 = 5 \times 10^{10} \times T^{1/2} \text{ l mol}^{-1} \text{s}^{-1}.$$

Dieser Wert muß jedoch noch um einen spinstatistischen Faktor korregiert werden, wenn man unterstellt, daß die Abfangreaktion auf der Reaktion des Triplett-Diradikals mit Triplett-Sauerstoff beruht.

Die Spinstatistik verlangt, daß nur jeder neunte Stoß zu einem Singulett-Produkt führen kann. Wie Wirtz⁹²⁾ ferner zeigen konnte, führt in Lösung im Mittel nur jeder dritte "singulet-encounter-complex" zur Produktbildung, so daß für die effektive Geschwindigkeitskonstante der Abfangreaktion

$$k_3 = 5/27 \times 10^{10} \times T^{1/2} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

erhalten wird.

Mit diesem Wert wurde entsprechend Schema 17 überprüft, welchen Einfluß das Singulett-Triplett-Gleichgewicht auf die Geschwindigkeitskonstante k_2 und deren artifizielle Sauerstoffkonzentrationsabhängigkeit hat. Tabelle 13 zeigt den Einfluß der Sauerstoffkonzentration auf den k_2 -Wert in Abhängigkeit von der Größe der ISC-Geschwindigkeitskonstanten k_8 .

Tab. 13 Geschwindigkeitskonstante k_2 der Messungen 30 und 32 nach Auswertung entsprechend Schema 17 in Abhängigkeit von der Geschwindigkeitskonstanten k_8

Geschw.Konst. k_8 [s ⁻¹]	Geschw.Konst. k_2 [s ⁻¹ x 10 ⁻⁶]	Geschw.Konst. k_2 [s ⁻¹ x 10 ⁻⁶]
	[O ₂] = 2.55 x 10 ⁻⁵ mol/l	[O ₂] = 7.41 x 10 ⁻⁶ mol/l
1 x 10 ⁹	0.3975	0.4438
1 x 10 ⁸	0.3936	0.4425
1 x 10 ⁷	0.3585	0.4302
1 x 10 ⁶	0.1895	0.3364

Man erkennt bei einem Wert von 10⁶ s⁻¹ für k_8 einen relativ drastischen Einfluß der Sauerstoffkonzentration auf die durch die

Simulation erhaltene Geschwindigkeitskonstante k_2 . Ein Heraufsetzen des k_8 -Wertes führt jedoch nicht dazu, daß der k_2 -Wert von der Sauerstoffkonzentration unabhängig wird, wie es zu verlangen ist, wenn das Reaktionsschema vollständig sein soll.

Die bei den bisherigen Auswertungen gemachte Voraussetzung eines eingestellten Singulett-Triplett-Gleichgewichts scheint also erfüllt zu sein, eine weitere Modifikation des Reaktionsschemas zur Eliminierung der verbleibenden geringen Sauerstoffabhängigkeit des k_2 -Wertes erscheint nicht sinnvoll. Wahrscheinlich wird der sauerstoffinduzierte Zerfall des Ketons (9) durch einen bimolekularen Term nicht angemessen beschrieben.

Mit einem k_8 -Wert von 10^8 s^{-1} resultieren die in Tab. 14 aufgelisteten Geschwindigkeitskonstanten k_2 der Umlagerungsreaktion, deren Temperaturabhängigkeit der Arrheniusgleichung

$$k_2 = (2,0 \pm 2,1) \times 10^{15} \exp [-(24,0 \pm 1,1) \text{ kcal/mol} / RT] \text{ s}^{-1}$$

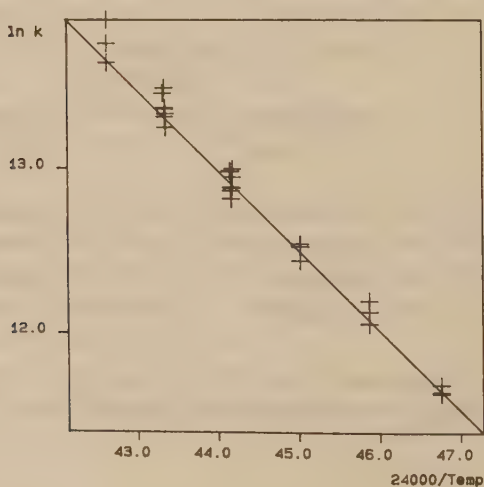
genügen, wobei die Fehlerangaben sich auf eine Vertrauensgrenze von 95% beziehen. Hieraus resultiert für die Aktivierungsparameter:

$$\Delta H^\ddagger (268^\circ\text{C}) = 23,0 \pm 1,1 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta S^\ddagger (268^\circ\text{C}) = 8,3 \pm 1,5 \text{ cal/molK}$$

Abb. 48

Arrhenius-Plot der Geschwindigkeitskonstanten k_2



Tab. 14Temperaturabhängigkeit von k_2

(Auswertung entsprechend Schema 17,

$$k_8 = 10^8 \text{ s}^{-1}, k_3 = 5/27 \times 10^{10} \times T^{1/2} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1})$$

Temperatur [°C]	Geschwindigkeitskonstante k_2 [s ⁻¹ x 10 ⁻⁶]
240.15	0.1134
240.15	0.1145
240.15	0.1194
250.05	0.1730
250.05	0.1862
250.05	0.1991
259.91	0.2768
259.91	0.2809
259.91	0.2534
269.96	0.4425
270.02	0.4214
270.07	0.3948
270.07	0.3936
270.17	0.3874
270.17	0.3956
270.17	0.3689
270.27	0.4351
270.37	0.4368
280.33	0.6184
280.33	0.5689
280.43	0.6407
280.43	0.6364
280.43	0.6073
280.53	0.7224
280.73	0.6994
289.78	1.0920
289.78	0.9457
289.78	0.8426

4.4 Hyperfläche des Tetramethylenbenzols

Für die Bestimmung der Hyperfläche des Diradikals (5) stehen uns drei Testpunkte zur Verfügung, die beiden Substrate (9) und (6) bzw. das Umlagerungsprodukt (69). Von diesen Substanzen hat nur das Benzodicyclobuten (69) eine hinreichende Stabilität, um seine Bildungsenthalpie bestimmen zu können. Stevermann^{17b)} hatte bereits gezeigt, daß seine katalytische Hydrierung einheitlich verläuft, ohne daß die Stereochemie des Reaktionsproduktes (69) aufgeklärt wurde. Die Hydrierung wurde daher noch einmal wiederholt. Das ¹H-NMR-Spektrum von (86) (Abb. 50) zeigt eindeutig zwei chemisch unterschiedliche Methylen-Protonen des Sechsrings, wodurch dem Tricyclus (86) eine all-syn-Konfiguration zuzuordnen ist.

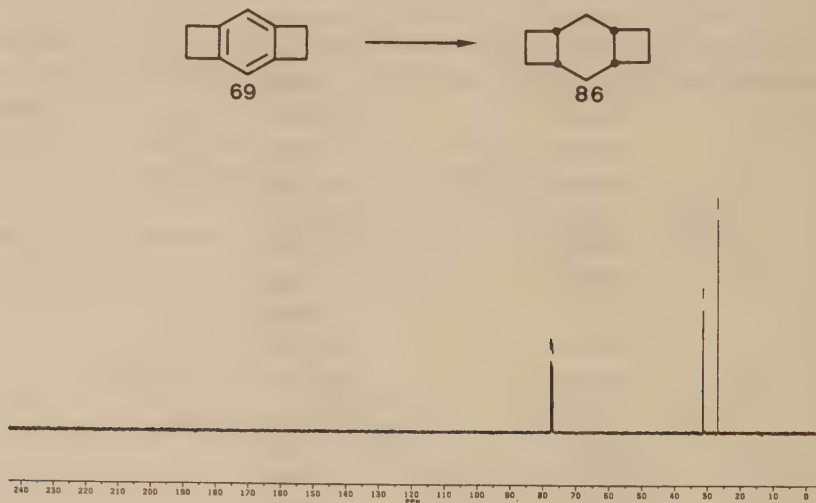
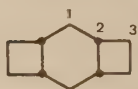


Abb. 49 ¹³C-NMR-Spektrum von (86) (CDCl₃, 400 MHz)



C[1] (26,72ppm)

C[2,3] (31,16ppm; 31,28ppm)

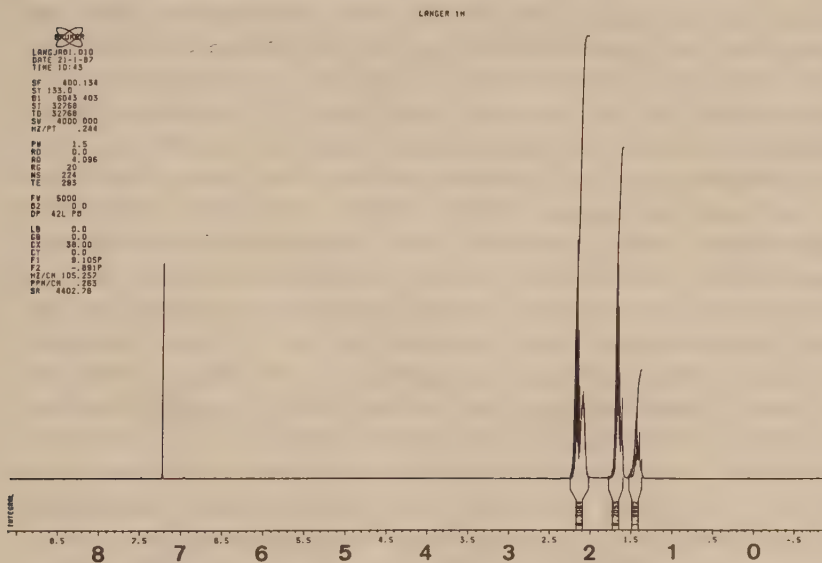
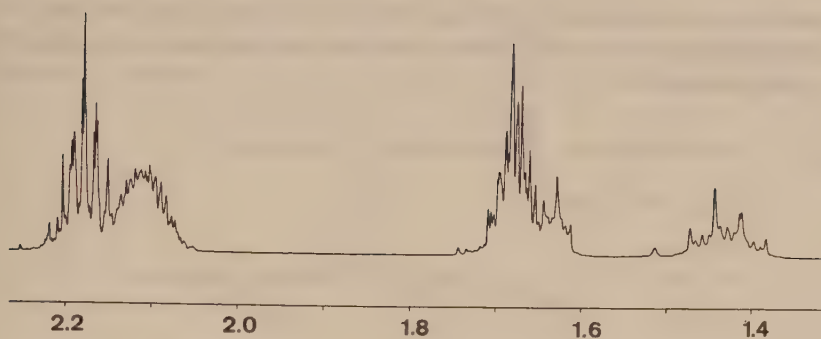
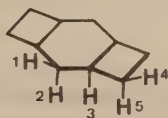


Abb. 50 ^1H -NMR-Spektrum von (86) (CDCl_3 , 400 MHz)



- $\text{H}[1,2]$ (1,39-1,51ppm, m, 2P;
 1,61-1,65ppm, m, 2P)
 $\text{H}[3]$ (1,65-1,75ppm, m, 4P)
 $\text{H}[4,5]$ (2,05-2,15ppm, m, 4P;
 2,15-2,22ppm, m, 4P)

Die Bildungsenthalpie von (69) kann damit über seine Hydrierwärme ermittelt werden. Die von Lennartz ermittelten Werte sind in Tab. 15 zusammengestellt.

Tab. 15 Hydrierwärmen* (Lösungsmittel, Isooctan)

$-\Delta H_H$ [kcal/mol]

57.98

57.78

57.32

$-\Delta H_H = 57.69 \pm 0.3$ kcal/mol

Für die Umrechnung der experimentell ermittelten Reaktionsenthalpie auf die auf die Gasphase bezogene Hydrierwärme fehlt die Differenz der Sublimationswärme von (69) und der Verdampfungswärme von (86). Diese Größe wurde wie üblich aus der Differenz der Kovats-Indices von (69) und (86) abgeschätzt⁹³⁾. Die sich hieraus ergebende Korrektur der Hydrierwärme beläuft sich auf +1,2 kcal/mol. Weiterhin muß die Differenz zwischen den Lösungsenthalpien von (69) und (86) berücksichtigt werden, mit einem Doppelbindungsinkrement von 0,1 kcal/mol läßt sich diese zu -0,3 kcal/mol veranschlagen. Mit der so ermittelten Hydrierwärme von (69) in der Gasphase (58,6 kcal/mol) und der mit Hilfe von Kraftfeldrechnungen ermittelten Bildungsenthalpie von (86) (15,43 kcal/mol; modifiziertes MM2-Kraftfeld⁹⁴⁾) ergibt sich für Benzodicyclobuten (69) eine Bildungsenthalpie von 74,0 kcal/mol. Vergleicht man die Hydrierwärme von (69) mit der des Benzocyclobutens (78) bzw. Benzols (87), so sieht man ein deutliches Ansteigen dieser Größe (s. Tab. 16). Dies ist jedoch nicht Ausdruck einer Bindungsfixierung im Benzolkern durch Ankondensieren von Vierringen, wie er postuliert worden ist⁹⁵⁾. Vielmehr zeigen die ermittelten Resonanzenergien (relativ zu aus Zweizentrumsbindungen aufgebauten Referenzmolekülen), daß dieser Gang in der Hydrierwärme einzig und allein auf den Abbau sterischer Spannungen in den Vierringen im Zuge der Hydrierung zurückzuführen ist.

* Herrn Dr. H. W. Lennartz danke ich für die Durchführung dieser Messungen.

Im Einklang mit diesem energetischen Befund stehen auch jüngste Kristallstrukturuntersuchungen von Boese⁹⁶⁾, die ebenfalls keine Bindungsfixierung für (78) bzw. (69) aufweisen (siehe Abb. 51).

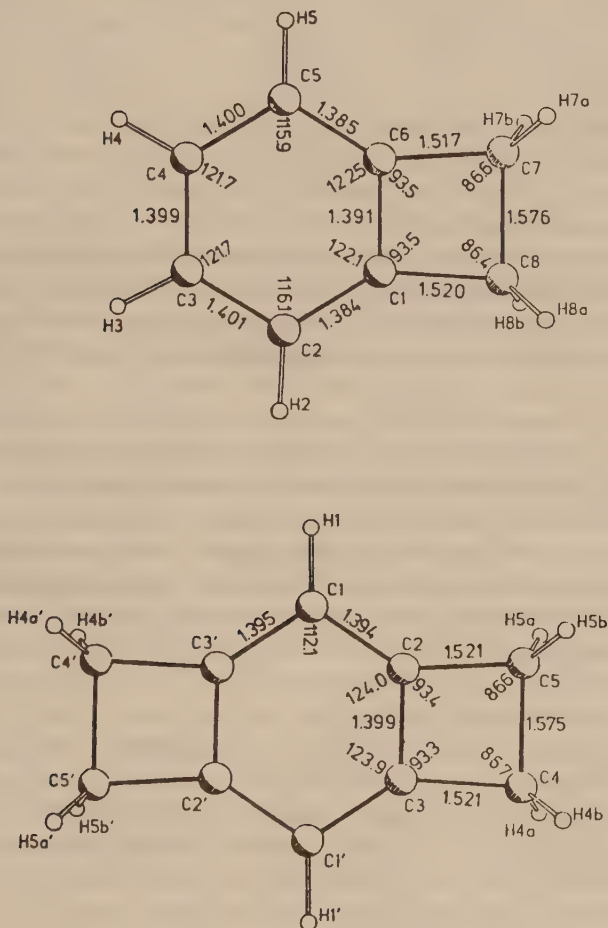
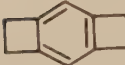


Abb. 51 Durch Kristallstrukturbestimmung ermittelte Geometrien von (78) und (69)⁹⁵⁾

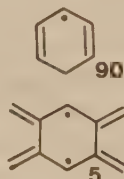
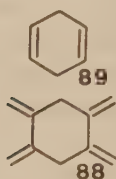
Tab. 16

Resonanzenergien (Angaben in kcal/mol)

	$-\Delta H_H$	$\Delta H_f(\text{exp.})$	$\Delta H_f(\text{ber.})$	RE	Lit.
 87	49.31	19.71	46.18	26.47	[17b]
 78	54.0	47.4	73.7	26.3	[17b]
 69	58.6	74.0	99.8	25.8	

Für den weiteren Aufbau der Hyperfläche kann, in Bezug auf (70), auf die Experimente in Kapitel 4.2 zurückgegriffen werden. Der Enthalpieunterschied zwischen (70) und (69) muß praktisch mit dem zwischen o-Chinodimethan (71) und Benzocyclobuten (78)⁸¹⁾ übereinstimmen, womit (70) eine Bildungsenthalpie von 87 kcal/mol besitzen muß.

Bezüglich der Bildungsenthalpie des TMBs (5) können wir aufgrund der Experimente in Kapitel 4.2 nur folgern, daß diese mehr als 28 kcal/mol über dem des Benzodicyclobutens (69) liegen sollte. Wo diese jedoch liegt, läßt sich derzeit nur abschätzen. Hierzu machen wir die grobe vereinfachende Annahme, daß der Energieunterschied zwischen dem Diradikal (5) und dem Tetramethylen cyclohexan (88) etwa dem doppelten der Differenz zwischen (89) und (90) entspricht⁹⁷⁾.



$$\Delta\Delta H_f = 21 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta\Delta H_f \approx 42 \text{ kcal/mol}$$

Geht man von einer Bildungsenthalpie für (88) von 58,8 kcal/mol (modifiziertes MM2-Kraftfeld⁹⁴⁾) aus, dann resultiert für (5) eine Bildungsenthalpie (ΔH_f) von ungefähr 101 kcal/mol.



Eine ähnliche Abschätzung führt aufgrund des Enthalpieunterschiedes zwischen (91) und (72) von $\Delta\Delta H_f = 19 \text{ kcal/mol}$ ⁹⁸⁾ und ausgehend von einem Kraftfeldwert für (23) von 71 kcal/mol für das Keton (9) zu einem ΔH_f von ungefähr 52 kcal/mol.

Mit der in Kapitel 4.1 ermittelten Aktivierungsenthalpie für die Fragmentierung von (9) und der in Kapitel 4.3 abgeleiteten Enthalpiemulde des Diradikals (5) ergibt sich dann das in Abb. 52 wiedergegebene Energieprofil, welches noch um den von Stevermann^{17b)} für die Thermolyse des Allens (6) abgeschätzten Reaktionsast erweitert wurde.

Das Energieprofil ist in Bezug auf zwei Punkte instruktiv. Einmal wird sofort verständlich, daß aus energetischen Gründen eine Stabilisierung des Diradikals (5) zum Allen (6) entfällt; seine Bildung wäre um fast 25 kcal/mol exotherm!

Zum anderen erkennt man, daß der Zerfall des bicyclischen Ketons (9) keine chemische Aktivierung zur Folge haben kann. Sein Übergangszustand ($T_{9,5}$) liegt deutlich unter dem zu (70) führenden Übergangszustand ($T_{5,70}$). Dieser Sachverhalt eröffnet die Möglichkeit einer direkten experimentellen Überprüfung der Hyperfläche: Bei der Thermolyse des Ketons (9) in Gegenwart von Sauerstoff sollte das Verhältnis von Umlagerungs- zu Abfangreaktion mit sinkender Stoßpartnerkonzentration kleiner werden. Das aus dem Zerfall des Ketons resultierende Diradikal muß durch Stöße Energie aus dem Wärmebad aufnehmen, um den Übergangszustand ($T_{5,70}$) zu überwinden. Für die Abfangreaktion dagegen ist eine analoge Schwingungsanregung nicht erforderlich, mit sinkendem Druck sollte der Anteil an Umlagerungsprodukt daher zunehmend abnehmen. Wie die Daten der Tab. 17 zeigen, wird dies in der Tat beobachtet.

Tab. 17 Geschwindigkeitskonstanten k_2 bei 270°C mit und ohne Stoßpartner (SF_6 : 150 Torr, Auswertung entsprechend Schema 15)

Temperatur	Geschw.Konst. k_2	Temperatur	Geschw.Konst. k_2
[°C]	ohne SF_6 [s ⁻¹ x 10 ⁻⁴]	[°C]	mit SF_6 [s ⁻¹ x 10 ⁻⁴]
270.72	7.33	270.37	9.70
270.72	6.91	270.27	8.90
		270.17	7.04
		270.17	8.00
		270.17	7.50
		270.07	8.22
		270.07	7.46
		270.02	8.42
		269.96	8.93

Ein genau umgekehrtes Verhalten sollte sich bei der Thermolyse des Bisallens (6) ergeben. Hier ist zu fordern, daß aufgrund der hohen chemischen Aktivierung das Verhältnis Umlagerungs- zu Abfangreaktion mit sinkender Stoßpartnerkonzentration zunimmt, ein Versuch, der seiner experimentellen Verifikation harret.

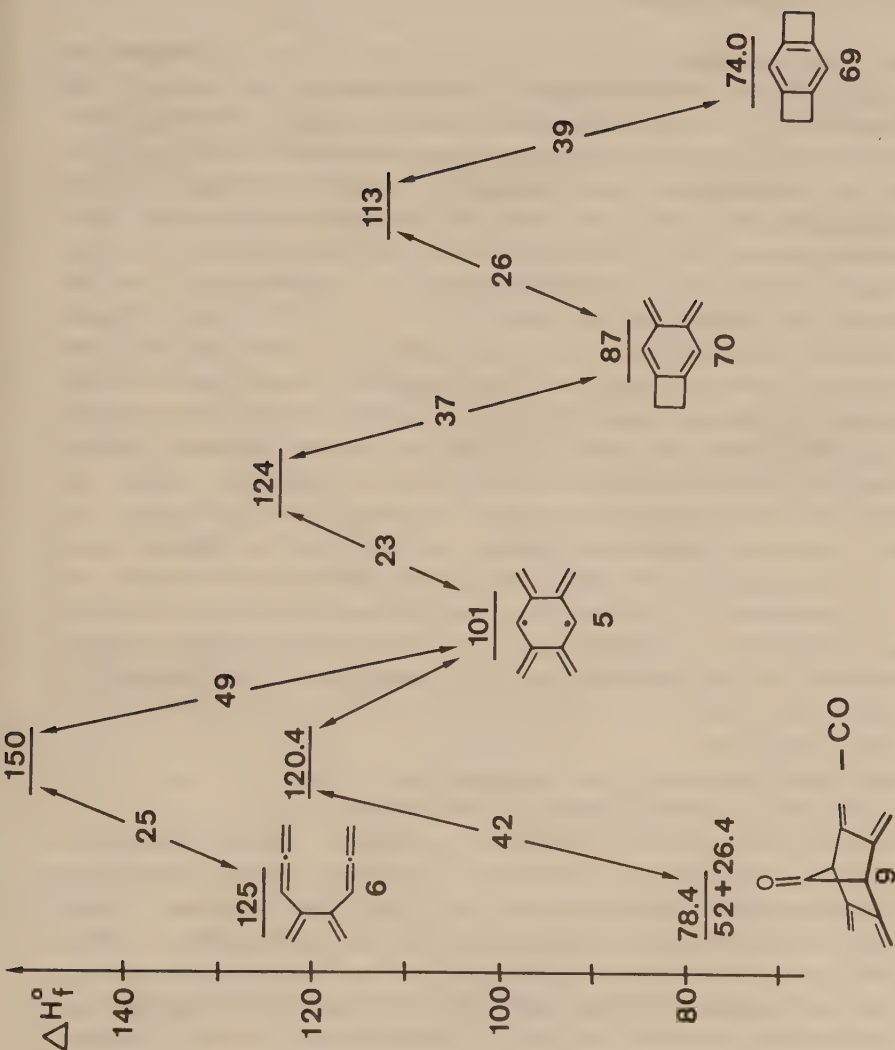


Abb. 52 Hyperfläche des TMBs (5) [kcal/mol]

5. Abfangversuche

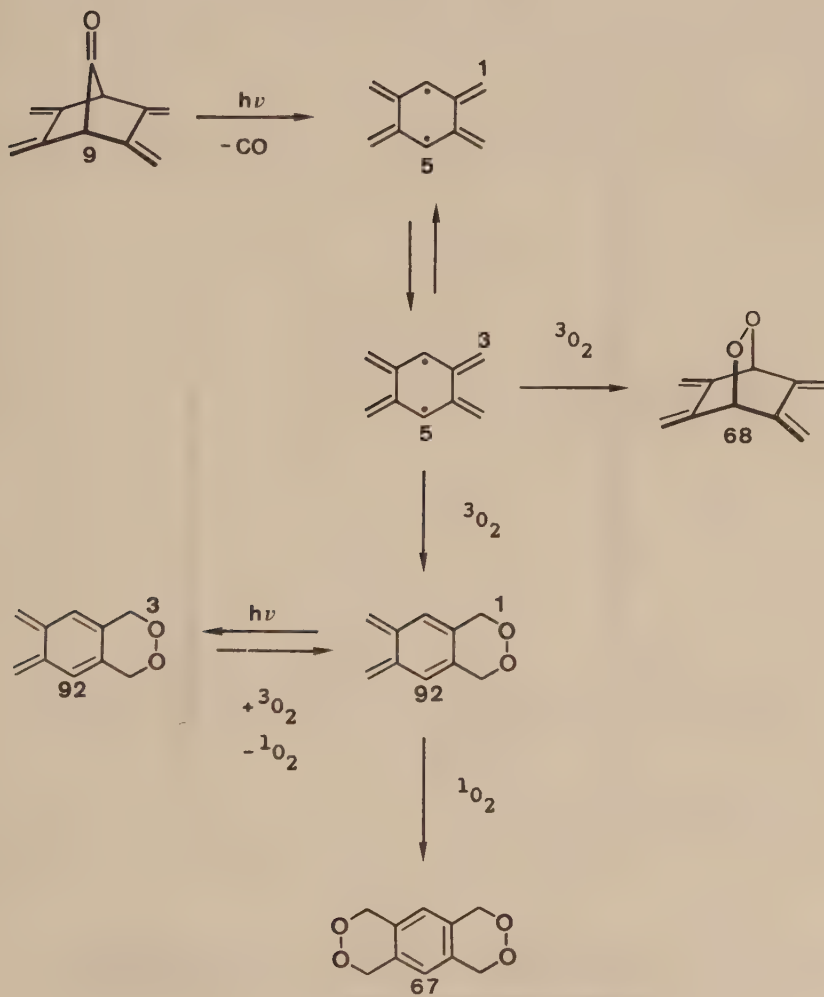
Mit einer Energiedelle von 24 kcal/mol sollte das Tetramethylenbenzol leicht abfangbar sein. Erste Hinweise von Bartmann und Stevermann¹⁷⁾, die das Diradikal thermisch ausgehend vom Bisallen (6) generiert hatten, bestätigen diese Erwartung jedoch nicht.

In der vorliegenden Arbeit wurde das Diradikal photochemisch aus dem bicyclischen Keton (9) generiert (vergleiche Kapitel 3). Beim Bestrahlen mit Licht >300 nm (HPK 125, Pyrex) erfolgt eine quantitative Abspaltung von Kohlenmonoxid (30 - 40 Minuten). Im Gegensatz zu anderen TME-Derivaten [(12), (15), (2)] wurden jedoch ausschließlich polymere Produkte gebildet. Führt man die Bestrahlung jedoch in Gegenwart von Sauerstoff durch (sauerstoffgesättigtes Acetonitril, -50°C), dann wird die Polymerenbildung unterdrückt und man erhält ein Gemisch der von Bartmann bereits identifizierten Peroxide (67) und (68) im Verhältnis 95:5, die auch bei der Umsetzung des thermisch-generierten Diradikals (5) mit Sauerstoff angefallen waren. Die Bildung des Nebenprodukts läßt sich als direkte Reaktion des Triplett-Sauerstoffs mit dem im Gleichgewicht mit dem Singulett vorliegenden Triplett-Diradikal verstehen (s. Schema 18). Diese Reaktion steht in direkter Analogie zu dem Verhalten des 2,3-Dimethylen-1,4-cyclohexandiyls (12)²¹⁾ bzw. dem des 5,5-Dimethyl-2,3-dimethylen-1,4-cyclopentandiyls (15)²²⁾.

Über die Entstehung des Hauptproduktes können nur vorsichtige Spekulationen gemacht werden (s. Schema 18).

Konkurrierend zu (68) sollte (92) entstehen, dessen thermische Reaktion mit Triplett-Sauerstoff in Analogie zum o-Chinodimethan unter den Reaktionsbedingungen (-50°C) ein sehr langsamer Prozeß sein sollte (siehe Kapitel 4.2). Auf der anderen Seite könnte (92) entsprechend dem Orthochinodimethan (71) ein effektiver Singulett-Sauerstoff-Generator sein, der gebildete Singulett-sauerstoff kann dann mit (92) zu (67) abreagieren. Dieser Interpretationsvorschlag hat eine Analogie in der Photofragmentierung des 2,3-Dimethylen-7-norbornanons (74), für das Bartmann⁹⁹⁾ die Bildung von Singulett-Sauerstoff durch Photosensibilisierung des

intermediären Orthochinodimethans (71) nachweisen konnte.



Schema 18

Reaktionsschema der Bildung von (67) und (68)

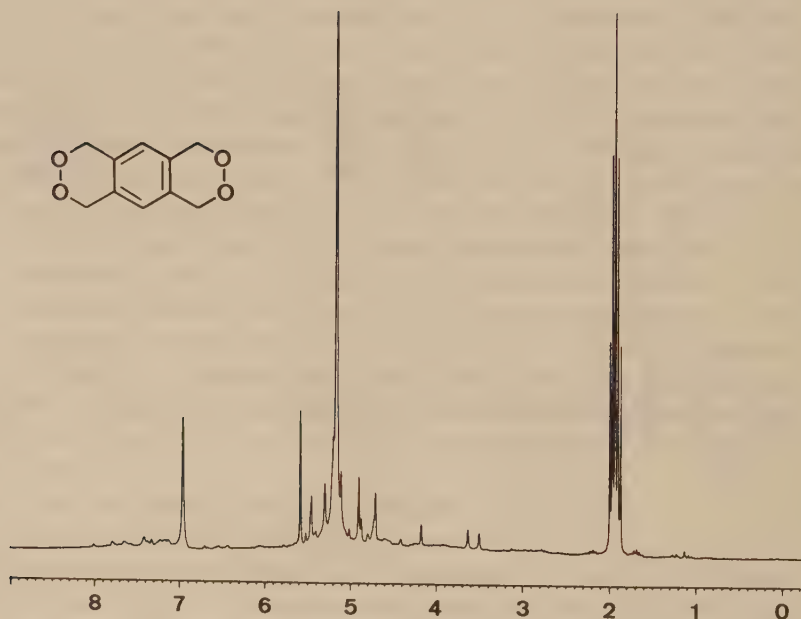


Abb. 53

^1H -NMR-Spektrum (80 MHz) einer Lösung von (9) in sauerstoffgesättigtem D_3CCN nach 30minütiger Bestrahlung bei -50°C . Die Absorptionen bei 6,98ppm (s, 2P) und 5,17ppm (s, 8P) werden (67) zugeordnet¹⁷⁾.

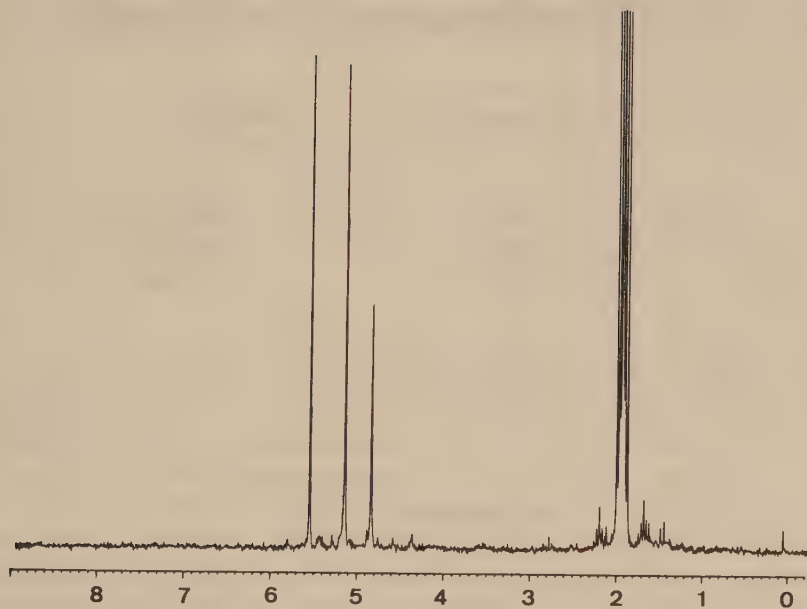
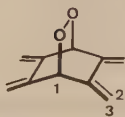


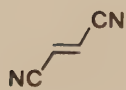
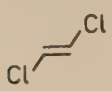
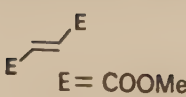
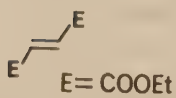
Abb. 54 ^1H -NMR-Spektrum von (68) (C_3CCN , 80 MHz)



H[1]	(4,82ppm, s, 2P)
H[2]	(5,55ppm, s, 4P)
H[3]	(5,15ppm, s, 4P)

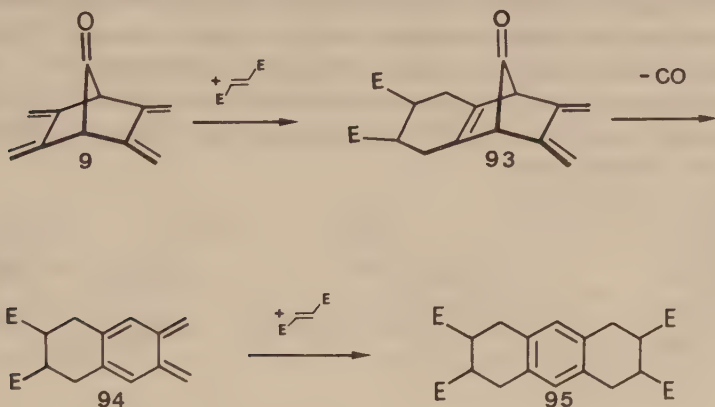
Im Gegensatz zu der sehr effektiven Abfangreaktion mit Sauerstoff, verlaufen Abfangversuche mit den in Tab. 18 aufgeführten Olefinen negativ. Die Generierung des Diradikals erfolgt wieder photochemisch aus dem bicyclischen Keton (9). Als alleiniges Produkt wurden Polymere erhalten.

Tab. 18 Erfolgreiche Abfangversuche mit Singulett-Diyllophilen

Olefin	Lösungsmittel	Temperatur
	D ₃ CCN	25°C
	als Lösungsm.	25°C/45°C
	als Lösungsm.	60°C
	D ₃ CCN	25°C
	Benzol-d ⁶	25°C

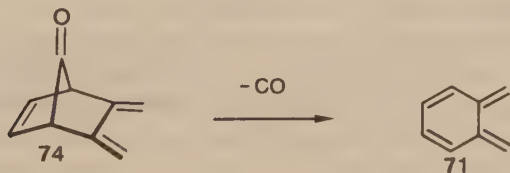
Die Konkurrenz zwischen Polymerisation und Abfangreaktion läßt sich nur in sehr engen Grenzen durch Temperaturerhöhung verschieben. Das Keton (9) reagiert nämlich bereits bei 70°C mit Fumarsäureestern auch ohne Bestrahlung. Es kommt unter diesen

Bedingungen zu einer quantitativen Bildung des Diadduktes (95), das über das Diels-Alder-Addukt (93), dessen Decarbonylierung zu (94) und abermalige Diels-Alder-Addition gebildet werden dürfte.

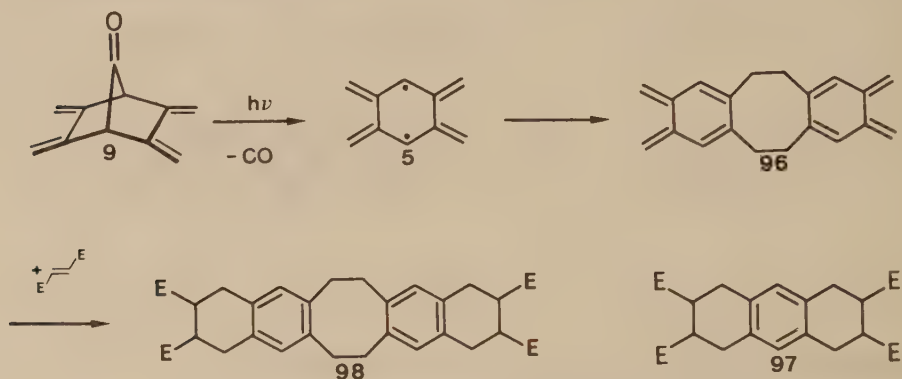


Schema 19 Reaktionsschema der thermischen Bildung von (95) aus (9) und Dimethylfumarat

Die unter den Reaktionsbedingungen erfolgende Decarbonylierung wird durch die unter vergleichbaren Bedingungen glatt verlaufende Fragmentierung von (74) zu (71) nahegelegt⁴⁹⁾.



Einen Hinweis, daß unter geeigneten Bedingungen das Diradikal (5) bzw. dessen Dimeres (96) abgefangen werden können, brachte die Bestrahlung des Ketons (9) in einer Diethylfumarat/Benzol-Lösung bei 45°C. Neben polymeren Produkten wurde in ca. 10%iger Ausbeute ein Gemisch der Abfangprodukte (97) und (98) erhalten, deren Struktur bereits von Stevermann aufgeklärt worden war^{17b)}. Während (97) wieder über die thermische Diels-Alder-Reaktion gebildet werden konnte, ist (98) offenkundig das Abfangprodukt des Diradikal-Dimeren (96).



Die Dimerisation von TME-Derivaten zu Cyclooctanabkömmlingen ist eine bekannte Reaktion und gibt der Bildung von (98) bzw. (96) Glaubwürdigkeit.



6. Diskussion

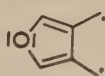
Die Chemie von Diradikalen wird im wesentlichen durch zwei Faktoren bestimmt: ihre Multiplizität und ihre Energiedelle. Es ist daher von Interesse, die Reaktionen des Diradikals (5) vergleichend mit denen der Diradikale (71), (99), (2) und (12) zu betrachten.



71



99



2



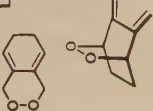
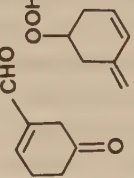
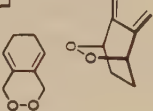
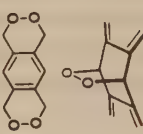
12



5

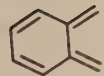
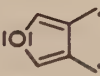
In der Reaktion der Diradikale mit Sauerstoff beobachten wir eine deutliche Reaktivitätszunahme, wenn wir in Tab. 19 von links nach rechts fortschreiten: Die Reaktion mit Orthoquinodimethan (71) erfordert eine Aktivierungsenergie von 12 kcal/mol, während mit (5) bereits bei -50°C die Peroxidbildung die alles beherrschende Reaktion ist. Eine umgekehrte Reaktionsabstufung wird in der Umsetzung mit Singulett-Diradikalophilen beobachtet. Hier zeigt (5) praktisch keine Reaktivität mehr, während TME (12) eine mit dem Sauerstoff konkurrierende Reaktivität aufweist und Orthoquinodimethan diffusionskontrolliert reagiert. Dieses Verhalten korreliert mit einer sich ändernden Grundzustandsmultiplizität der Diradikale: Augenscheinlich wird der Singulett-Zustand von links nach rechts fortschreitend immer schwerer zugänglich und entsprechend werden die Triplett-Reaktionen zum beherrschenden Ereignis. Zusammen mit den spektroskopischen Befunden ist es diese abgestufte Reaktivität, die dem theoretischen Postulat eines hochstabilisierten Singulett-Zustandes für (5) entgegensteht. Instrukтив ist auch eine vergleichende Betrachtung der Energiedelle der verschiedenen Diradikale. Wie Tab. 20 ausweist, überstreicht dieser Wert den Bereich von 9 bis 24 kcal/mol.

Tab. 19 Vergleich charakteristischer Eigenschaften von (71), (99), (2), (12) und (5)

					
	 Diffusions- kontrolliert	 	 	 	nicht abfängbar
$3O_2$	 $E_a = 12 \text{ kcal/mol}$ sehr langsam	 (50%) -50°C	 (80%) 25°C	 (100%)	 (100%) -50°C
ESR	[69] Singulett	—	[12] [13] Singulett	[20] Triplett	Triplett
$\Delta E_{\text{ber.}}$	[101] 30 kcal/mol	—	[100] 2.8 kcal/mol	[14] 0.6 kcal/mol	[16] 5-7 kcal/mol

Tab. 20

Energiedellen in kcal/mol

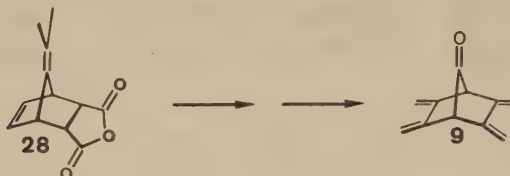
[81]	[85]	[86]	[81]	
				
26.9	9	16.6	15.5	24.0

Einverständnis für diese großen Unterschiede könnte von der naiven Vorstellung herleiten, daß die Rekombination halbbesetzter Orbitale grundsätzlich ohne Aktivierungsenergie abläuft, wie bei der Rekombination freier Radikale zu beobachten ist (siehe Tab. 7), wobei es augenscheinlich keine Rolle spielt, ob es sich um stabilisierte oder nichtstabilisierte Radikale handelt.

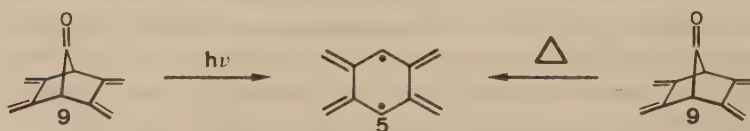
Die bei den Diradikalen zu beobachtenden Barrieren sind in erster Linie konformativ bedingt. Um eine für die Rekombination geeignete Geometrie zu erreichen, sind oft erhebliche Rotationsschwellen zu überwinden, und es sind diese Barrieren, die die Energiedelle der Diradikale bestimmen. Bei den hochstabilisierten Diradikalen sind es zweimal, bei den weniger hochstabilisierten Diradikalen einmal die Allyl- bzw. Benzylradikal-Barriere. Die extreme Position des TMBs wird in diesem Sinne durch die Barriere von zwei Pentadienyl-Schwellen gegeben. Darüberhinaus ist natürlich noch zu berücksichtigen, daß die ungepaarten Elektronen in den Diradikalen noch eine mehr oder weniger große Wechselwirkung aufeinander ausüben, deren sichtbarer Ausdruck die Singulett-Triplett-Aufspaltung ist. Da die Rekombination nur aus dem Singulett-Zustand erfolgen kann, ist bei Triplett-Diradikalen diese Aufspaltungsenergie in jedem Fall zu überwinden. Sollte beim Tetramethylenbenzol diese Aufspaltung entgegen der theoretischen Voraussage in der Tat besonders groß sein, dann wäre die extreme Energiedelle des Diradikals ebenfalls verständlich.

7. Zusammenfassung

Ausgehend vom Dimethylfulven-MSA-Addukt (28) wurde ein effizienter Zugang zum 2,3,5,6-Tetramethylen-7-norbornanon (9) erschlossen (Gesamtausbeute ca. 25%).



Ausgehend von (9) konnte Tetramethylenbenzol (TMB) sowohl photochemisch als auch thermisch erzeugt werden.



Mittels Matrixisolationstechnik gelang die spektroskopische Charakterisierung des TMBs (IR, UV/VIS, ESR), danach liegt der Singulett-Grundzustand höchstens 0,02 kcal/mol unter dem Triplett-Grundzustand.



Die Energiebarriere des Ringschlusses des TMBs (5) zum Orthochindimethan (70) wurde zu 24 kcal/mol bestimmt.

Es konnte eine genäherte Enthalpiehyperfläche bestimmt werden.

Durch Abfangversuche wurde, im Kontrast zum derzeitigen theoretischen Verständnis, für TMB ein signifikant unter dem Singulett liegender Triplett-Grundzustand nahegelegt.

8. Experimenteller Teil

Die Spektren der beschriebenen Verbindungen wurden mit folgenden Geräten aufgenommen:

¹ H-NMR :	Varian-A-60 D (60 MHz)
	Bruker WP-80 (80 MHz)
	Bruker WM-400 (400 MHz)

Die chemischen Verschiebungen sind in δ -Werten bezogen auf TMS (0 ppm) angegeben. Die Signalformen werden durch folgende Abkürzungen beschrieben:

s	Singulett
d	Doublett
t	Triplett
m	Multiplett
bs	durch Kopplungen aufgeweitetes Singulett
dd	doubliertes Doublett
dt	doubliertes Triplett
q	Quartett
diast.	diastereotop

¹³ C-NMR :	Bruker WM-400 (400 MHz)
-----------------------	-------------------------

Die Signallagen sind in ppm, bezogen auf TMS als inneren Standard, angegeben. Die Multiplizitäten beziehen sich auf "off-resonance" Bedingungen.

<u>IR :</u>	Perkin-Elmer 681
	Bruker IF S-85

Die Substanzen wurden in Form von KBr-Preßlingen, als Film zwischen zwei NaCl-Platten oder in Lösung (0,1 mm Schichtdicke) vermessen.

UV/VIS : Varian Cary 17
 Varian Cary 15

MS : Varian CH-5 MAT

Gaschromatographie

analytisch

Geräte : Perkin-Elmer F-22, Intersmat IGC 120 FB

Detektor : Flammenionisationsdetektor

Trägergas : Helium, Stickstoff

Integrator: Hewlett-Packard 3390 A

Die jeweiligen Trennsäulen und Trennbedingungen sind im Text angegeben.

präparativ

Gerät : Varian Aerograph 90 P

Detektor : Wärmeleitfähigkeitsdetektor

Trägergas: Helium

Angaben zu den jeweiligen Trennbedingungen finden sich im Text.
Die Integrator- und Detektortemperaturen liegen üblicherweise 15-20°C über der jeweiligen Säulentemperatur.

präparative HPLC

Gerät : Du Pont Liquid Chromatograph

Detektor: Du Pont variables UV-Spektrometer

Trennsäulen und Trennbedingungen sind im Text beschrieben.

Matrixtechnik

Kryostat: Displex Closed Cycle Refrigeration System
CSA 200 der Fa. Air Produkts

Sonstiges

Dünnschichtchromatographische Trennungen erfolgten auf Kieselgel-Fertigplatten 60 F 254 der Fa. Merck.

Präparative säulenchromatographische Trennungen wurden an aufgeschütteten Kieselgel- (0,063-0,2 mm Korngröße) oder Florisilsäulen (0,063-0,2 mm Korngröße) durchgeführt.

Den Damen und Herren U. Artschwager-Perl, H.-J. Bange, C. Beck, M. Böhm, T. Ebbrecht, H.J. Figge, R. Hilger, I. Kindermann, R. Kindermann, N. Konradt, Dr. U. Kowalczyk, K. Rüschoff, M. Schließ, M. Stenger und B. Stevermann bin ich für kollegiale Zusammenarbeit, zahlreiche Anregungen und fruchtbare Diskussionen zu Dank verpflichtet.

Für zahlreiche Diskussionen und eine angenehme Arbeitsatmosphäre sei an dieser Stelle Herrn J. Hemmes besonders gedankt.

Herrn Dr. H.P. Reisenauer (Universität Gießen) bin ich für die Durchführung der Matrixexperimente und für die Unterstützung bei deren Interpretation zu Dank verpflichtet.

Herrn W. Müller (Universität Essen) danke ich für die Durchführung der ESR-Untersuchungen und für die Unterstützung bei deren Interpretation.

Für die Messung einer Hydrierwärme danke ich Herrn Dr. H.W. Lennartz.

Herrn K. Körner danke ich für die Hilfe bei der Bewältigung flüssig-chromatographischer Trennprobleme (HPLC).

Herrn R. Breuckmann sei für die Hilfe bei den Gasphasenthermolysen und bei der Lösung gaschromatographischer Trennprobleme gedankt.

Mein besonderer Dank für das stets gezeigte Interesse und die großzügige Unterstützung gilt Herrn Prof. Dr. W.R. Roth.

8.1 6,6-Dimethylfulven

Zu einer Mischung aus 58 g (1 mol) Aceton und 63 g (1 mol) frisch destilliertem Cyclopentadien wird unter Eiskühlung 13,2 g einer 35%igen wässrigen Methylamin-Lösung (0,15 mol) gegeben. Die farblose Lösung wird nach kurzer Zeit gelb und färbt sich im Laufe einer Stunde intensiv orange. Nach ca. 14stündigem Rühren bei Raumtemperatur wird die wässrige Phase abgetrennt und mit Ether ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden mit verdünnter HCl aminfrei gewaschen, mit NaHCO_3 -Lsg. neutralisiert und anschließend über Na_2SO_4 getrocknet. Das erhaltene Dimethylfulven unterzieht man anschließend einer Vakuumdestillation (Sdp. $42^\circ\text{C}/10$ Torr).

Ausbeute: 60 g (56% d. Th.) intensiv gelbes Öl.

8.2 exo- und endo-Dimethylfulven-MSA-Addukt (28)

151 g (1,4 mol) frisch destilliertes Dimethylfulven wird rasch zu einer Lösung aus 169 g (1,7 mol) Maleinsäureanhydrid in 1,5 l Toluol gegeben, worauf sich die Lösung etwas erwärmt. Nach 15-stündigem Rühren wird eine erste Fraktion exo-Addukt abfiltriert und die Lösung auf ca. 300 ml eingeeengt, worauf eine zweite Fraktion ausfällt. Abfiltrieren und Einengen auf ca. 30-40 ml liefert eine dritte Fraktion, die aus einer Mischung aus exo- und endo-Addukt im Verhältnis 1:2,5 besteht.

Ausbeute: exo-Addukt 156 g (54,6% d. Th.) gelbliche Kristalle
 exo-endo-Mischung 78 g (27,3% d. Th.) gelbliche Kristalle

exo-Addukt: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 60 MHz)

6,3 (t, 2P); 3,95 (t, 2H); 3,05 (s, 2P); 1,7 (s, 6P)

endo-Addukt: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 60 MHz)

6,3 (t, 2P); 3,95 (m, 2P); 3,6 (m, 2P); 1,7 (s, 6P)

8.3 all-exo-2,3,5,6-Tetrakis(methoxycarbonyl)-7-isopropyliden)-norbornan (29)

Zu einer Mischung aus 27 g (0,132 mol) exo-MSA-Addukt, 75 g (0,56 mol) wasserfreien CuCl_2 , 1 g Palladium auf Aktivkohle (10%, Riedel De Haen) und 3 g Aktivkohle in einer Pyrex-Druckflasche mit Rührfisch gibt man 150 ml warmes frisch destilliertes abs. Methanol. Zum Lösen läßt man die verschlossene Flasche gut durchrühren und schließt sie danach an die unten skizzierte Apparatur an. Nun wird die Lösung dreimal entgast und mit CO gesättigt und danach drei Stunden bei 60°C und 5-6 atm. CO rühren gelassen. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur läßt man unter Rühren CO und HCl -Gas vorsichtig aus der übersättigten Lösung entweichen. Zur Aufarbeitung des Reaktionsgemisches wird am Rotationsverdampfer eingeeengt mit 500 ml Chloroform aufgenommen, 300 ml Wasser zugegeben und 5 Minuten kräftig durchgerührt. Man nutschts von Aktivkohle und ausgefallenem CuCl ab, wäscht den Filterkuchen zweimal mit etwas Chloroform und trennt die organische Phase ab. Die organische Phase wird zweimal mit NaHCO_3 -Lsg. ausgeschüttelt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Zum Schluß zieht man das Chloroform ab und nimmt mit wenig Essigester auf. (29) kristallisiert nach Zugabe eines Impfkristalls binnen 24 Stunden bei -20°C aus (Mutterlauge nochmals einengen und Kristallisation wiederholen).
Ausbeute: 34,5 g (71% d. Th.) leicht gelbliche Kristalle.

¹H-NMR : s. Seite 12

Masse : m/e (%) u.a. 368 (M^+ , 22%), 337 ($\text{M}^+ - \text{OCH}_3$, 26%), 308 (20%), 276 (40%), 248 (100%), 217 (40%), 216 (38%), 191 (60%), 189 (60%), 164 (40%), 133 (30%), 113 (100%), 105 (40%), 91 (40%), 59 (50%)

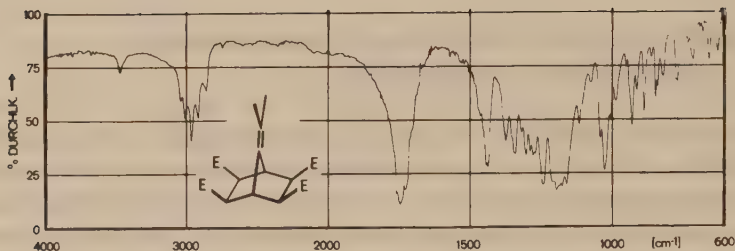
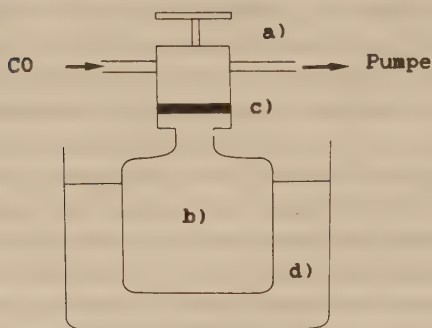


Abb. 55 IR-Spektrum von (29) (KBr)



- a) Zweiwegehahn
- b) Pyrexdruckflasche (250 ml)
- c) Silikondichtung
- d) Ölbad (60°C)

Abb. 56 Versuchsapparatur

8.3.1 Absolutieren von $\text{CuCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ¹⁰²⁾

1 kg im Exsikkator über Phosphorpentoxid vorgetrocknetes $\text{CuCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ wird in einen 2 l Dreihalskolben mit Rückflußkühlung und Tropftrichter gegeben. Man läßt nun langsam Thionylchlorid zutropfen bis eine Schichtflüssigkeit über dem CuCl_2 verbleibt (es ist zweckmässig, das entstehende HCl und das SO_2 direkt in den Abzugsschacht zu leiten). Nach 15stündigem Kochen unter Rückfluß, destilliert man das Thionylchlorid ab, zieht mit der Ölpumpe trocken und bewahrt das wasserfreie braune CuCl_2 im Exsikkator über KOH auf.

8.4 all-exo-2,3,5,6-Tetrakis(hydroxymethyl)-7-(isopropyliden)-norbornan (30)

74 g Tetraester (29) (0,2 mol) werden in 500 ml abs. THF gelöst und langsam zu einer auf -10°C gekühlten Mischung aus 23 g LiAlH_4 (0,6 mol) in 1 l abs. THF gegeben. Man läßt unter Rühren langsam auf Raumtemperatur erwärmen und anschließend 3 Stunden refluxen. Nun wird mit 75 ml gesättigter MgSO_4 -Lsg. gequencht und die Mischung eine weitere Stunde unter Rückfluß gekocht. Die Aufarbeitung erfolgt mittels kontinuierlicher chromatographischer Filtration, d.h. man füllt einen Thiele-Pape-Aufsatz zur Hälfte mit in THF aufgeschlämmtem Kieselgel und gibt darauf die gequenchte Mischung. Nach dem vollständigem Abfließen des THFs wird mit etwas Seesand abgedeckt und 3 Tage unter Rückfluß extrahiert. Beim Einengen der THF-Lsg. fällt (30) feinkristallin aus. Ausbeute: 45,6 g (89% d.Th.) weisses Pulver.

$^1\text{H-NMR}$: s. Seite 13

$^{13}\text{C-NMR}$: s. Seite 14

Masse : m/e (%) u.a. 256 (M^+ , 24%), 207 (18%), 177 (36%), 159 (58%), 150 (60%), 121 (80%), 119 (80%), 107 (78%), 105 (64%), 91 (100%)

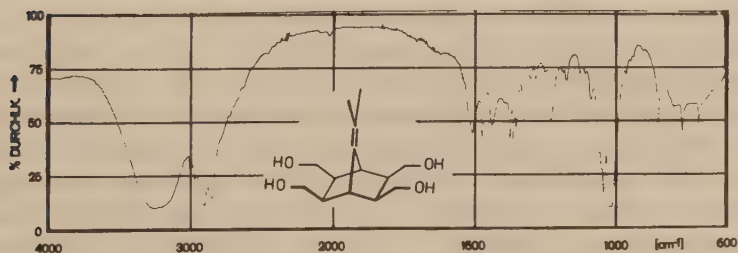
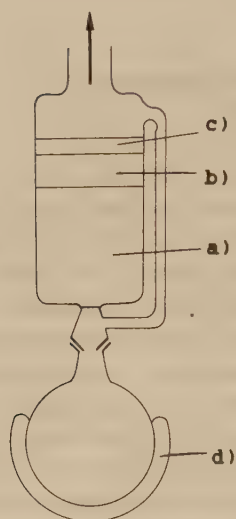


Abb. 57 IR-Spektrum von (30) (KBr)

Rückflußkühler



- a) Kieselgel
- b) Al/Mg/Li-Salze
- c) Seesand
- d) Heizpilz

Abb. 58 Kontinuierliche chromatographische Filtration

8.5 all-exo-2,3,5,6-Tetrakis(chlormethyl)-7-(isopropyliden)-norbornan (31)

8,2 g Triphenylphosphan (31,2 mmol) werden in 50ml abs. CH_2Cl_2 gelöst und unter Eiskühlung trockenes Chlorgas eingeleitet. Der Reaktionsverlauf kann leicht dünnschichtchromatographisch verfolgt werden (SiO_2 , HCCl_3). Nach vollendeter Umsetzung wird überschüssiges Chlor mit Argon ausgetrieben und die Lösung in einen Tropftrichter mit Druckausgleich gefüllt. Man läßt unter Schutzgas bei 0°C zu einer Lösung aus 4,4 g (64,7 mmol) Imidazol in 50 ml abs. Acetonitril/Pyridin (1:1) langsam zutropfen. Zu der auf Raumtemperatur erwärmten Mischung wird 1 g (4 mmol) Tetraalkohol (30) gegeben und 2 Stunden bei 50°C gerührt (Schutzgas, Verlängerung der Reaktionszeit wird sehr wahrscheinlich eine Ausbeutesteigerung bewirken). Zur Aufarbeitung wird mit Chloroform aufgenommen und einmal mit halbkonz. HCl /Eiswasser, einmal mit verd. HCl , zweimal mit H_2O und einmal mit NaHCO_3 -Lösung ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen über MgSO_4 wird das Chloroform am Rotationsverdampfer abgezogen und das verbleibende Öl mit

Ether aufgenommen. Vom ausgefallenden Triphenylphosphanoxid wird abfiltriert, der Ether abgezogen, mit wenig Chloroform aufgenommen und an Kieselgel chromatographiert (Laufmittel: Chloroform). Ausbeute: 1 g (75% d. Th.) Tetrachlorid (31) gelbliches Öl, das aus CH_2Cl_2 /Pentan zur Kristallisation gebracht werden kann.

$^1\text{H-NMR}$: s. Seite 15

Masse : m/e (%) u.a. 332/330/328 (M^+ , 12/24/20%), 283/281/279 ($\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{Cl}$, 100/98/30%), 205/203 (30/40%), 193/91 (20/30%), 169/167 (30/22%), 155 (40%), 119 (40%), 105 (42%), 91 (60%), 77 (66%)

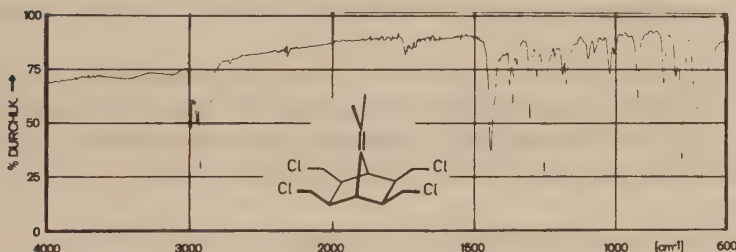


Abb. 59 IR-Spektrum von (31) (KBr)

8.6 2,3,5,6-Tetramethylen-7-(isopropyliden)-norbornan (32)

500 mg (1,5 mmol) Tetrachlorid (31) werden in 10 ml abs. THF gelöst und bei 0°C mit 1.8 g (16 mmol) Kalium-tert.-butylat versetzt. Man läßt 13 Stunden bei Raumtemperatur und unter Schutzgas rühren. Zur Aufarbeitung löst man das ausgefallene KCl durch Zugabe von H_2O auf und schüttelt mit Pentan zweimal die wässrige Phase aus. Die vereinigten Pentanphasen werden sechsmal mit Wasser ausgeschüttelt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Einengen liefert das Pentaen (32) als sauberes weisses Pulver. Ausbeute: 270 mg (98% d. Th.).

$^1\text{H-NMR}$: s. Seite 18

Masse : m/e (%) u.a. 184 (M^+ , 40%), 169 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$, 100%)

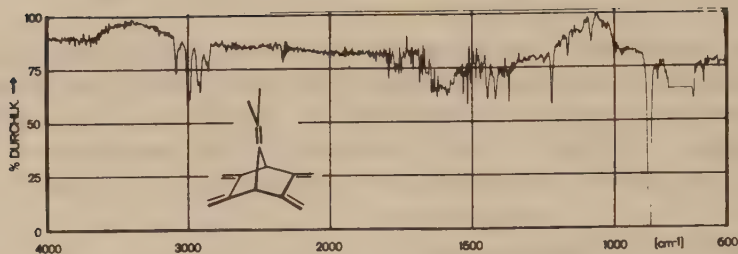


Abb. 60 IR-Spektrum von (32) (CCl_4)

8.7 7,8-Epoxy-2,3,5,6-Tetrakis(chlormethyl)-7-(isopropyliden)-norbornan (41)

330 mg (1 mmol) Tetrachlorid (31) werden in 30 ml abs. CH_2Cl_2 gelöst und 1,5 Stunden bei 0°C ozonolysiert. Man vertreibt das gelöste Ozon mit Stickstoff und engt am Rotationsverdampfer ein. Ausbeute: 3,43 mg (99% d. Th.) gelbliches Öl.

$^1\text{H-NMR}$: s. Seite 23

Masse : m/e (%) u.a. 348/346/344 (M^+ , 6/10/8%). 313/311/309 ($\text{M}^+ - \text{Cl}$, 10/20/22%), 299/297/295 ($\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{Cl}$, 8/16/20%), 269/267 (18/19%), 255/253 (24/26%), 231 (20%), 181 (20%), 179 (24%), 127 (30%), 117 (30%), 103 (36%), 95 (38%), 91 (86%), 79 (38%), 77 (66%), 75 (46%), 41 (100%)

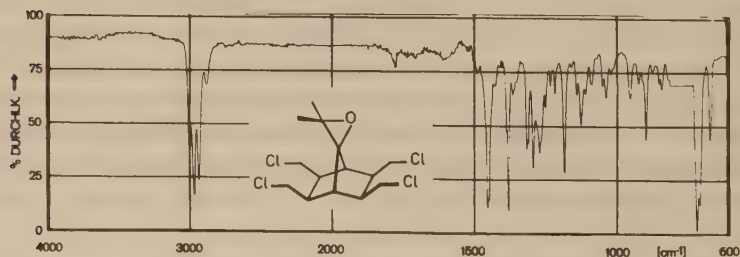


Abb. 61 IR-Spektrum von (41) (CCl_4)

8.8 7,8-Epoxy-2,3,5,6-Tetramethylen-7-(isopropyliden)-norbornan (39)

360 mg (1,04 mmol) Epoxyd (41) werden in 10 ml abs. THF gelöst und bei 0°C mit 1,8 g Kalium-tert.-butylat (16 mmol) versetzt. Nach 15 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wird mit THF über Kieselgel chromatographisch filtriert, das Filtrat eingengt, in wenig Chloroform aufgenommen und einer präparative Dünnschichtchromatographie (Laufmittel: CHCl_3) unterworfen.

Hauptfraktion: $R_f = 2,3$ 160 mg (56% d. Th.) (42)

Ausbeute: $R_f = 1,7$ 30 mg (14% d. Th.) (39)

$^1\text{H-NMR}$: s. Seite 26

Masse : m/e (%) u.a. 200 (M^+ , 34%), 172 ($\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4$, 40%), 157 (98%), 142 (80%), 130 (60%), 129 (100%), 128 (64%), 115 (78%)

8.9 all-exo-2,3,5,6-Tetrakis(mesyloxymethyl)-7-(isopropyliden)-norbornan (43)

Zu einer Lösung aus 30 g (0,25 mol) Mesylchlorid in 20 ml abs. Pyridin wird unter Eiskühlung eine Suspension von 6,4 g (0,025 mol) Tetraalkohol (30) in abs. Pyridin langsam zugegeben. Man läßt 30 Minuten bei 0°C und weitere 3 Stunden bei Raumtemperatur rühren. Überschüssiges Mesylchlorid wird abschließend bei 0°C durch Zugabe von wässrigem Pyridin hydrolysiert. Die Reaktionsmischung wird zur Aufarbeitung in eine Suspension aus 300 g Eis, 80 ml konz. HCl und 10 ml CH_2Cl_2 gegossen, die organische Phase abgetrennt und die wässrige mehrmals mit wenig Methylenchlorid ausgeschüttelt. Die vereinigten Methylenchloridphasen werden nun einmal mit Wasser und zweimal mit NaHCO_3 -Lösung gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Aufnehmen mit Ether fällt das Tetramesylat (43) feinkristallin aus.

Ausbeute: 13 g (90% d. Th.)

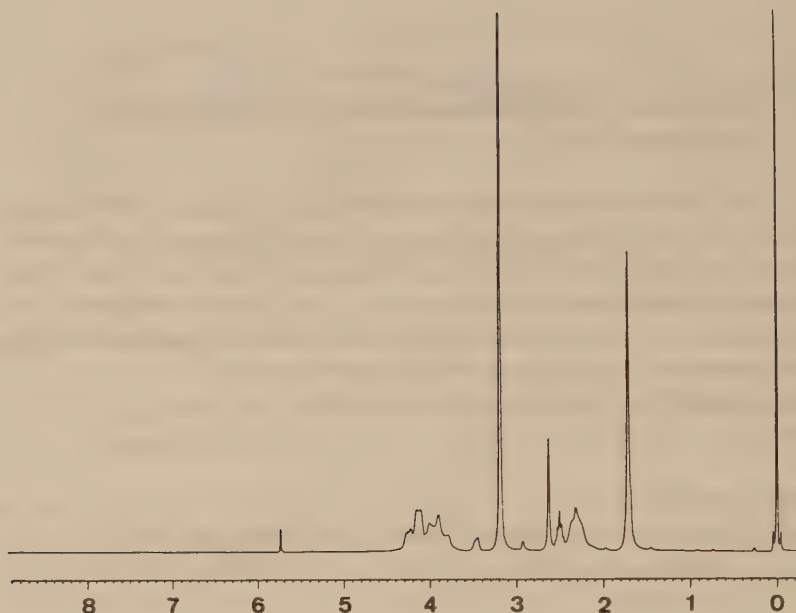
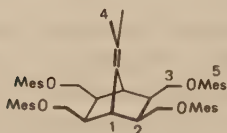


Abb. 62 ^1H -NMR-Spektrum von (43) (DMSO-d_6 , 80 MHz)



HC[1]	(2,61ppm, s, 2P)
HC[2]	(2,2-2,4ppm, m, 4P)
HC[3]	(3,75-4,35ppm, m, 8P, diast.)
HC[4]	(1,70ppm, s, 6P)
HC[5]	(3,19ppm, s, 12P)

8.10 2exo,3endo,5exo,6endo-Tetrakis(methoxycarbonyl)-7-(isopropyliden)-norbornan (45)

7,1 g (20 mmol) all-exo-Tetraester (29) werden in 250 ml abs. Methanol gelöst und mit 1 g wasserfreiem K_2CO_3 versetzt. Die Mischung wird bei Raumtemperatur gerührt. Nach etwa 24 Stunden beginnt (48) feinkristallin auszufallen. Man überprüft nach 48-stündigem Rühren NMR-spektroskopisch, ob das Gleichgewicht eingestellt ist (wird die Reaktion weitergeführt, so bildet sich laufend mehr (48), da dieses Isomere durch seine geringe Lös-

lichkeit dem Gleichgewicht entzogen wird), filtriert ab und engt die Lösung ein. Es wird in Ether aufgenommen, mehrmals mit NaHCO_3 -Lösung ausgeschüttelt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Beim Einengen der etherischen Lösung fällt (45) in Form weisser Kristalle aus, man vervollständigt die Kristallisation durch Zugabe von etwas Pentan.

Das Isomere (48) wird durch Lösen in wenig CH_2Cl_2 und Zugabe von Ether umkristallisiert.

Ausbeute: (45) 5.2 g (70,6% d. Th.)

(48) 1.5 g (20,4% d. Th.)

Spektroskopische Charakterisierung von (45):

$^1\text{H-NMR}$: s. Seite 33

Masse : m/e(%) u.a. 368 (M^+ , 20%), 337 ($\text{M}^+ - \text{OCH}_3$, 40%), 336 (38%), 309 (20%), 308 (22%), 304 (10%), 277 (30%), 276 (70%), 249 (30%), 248 (100%), 216 (40%), 191 (40%), 189 (60%), 164 (92%), 145 (50%), 113 (98%), 91 (40%), 59 (50%)

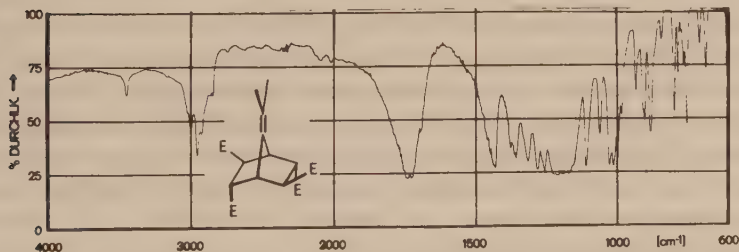


Abb. 63 IR-Spektrum von (45) (KBr)

Spektroskopische Charakterisierung von (48)

$^1\text{H-NMR}$: s. Seite 34

Masse : m/e(%) u.a. 368 (M^+ , 10%), 337 ($\text{M}^+ - \text{OCH}_3$, 40%), 336 (60%), 309 (20%), 308 (10%), 276 (60%), 248 (100%), 217 (40%), 216 (50%), 189 (80%), 164 (60%), 133 (40%), 113 (60%), 105 (40%), 91 (36%), 59 (30%)

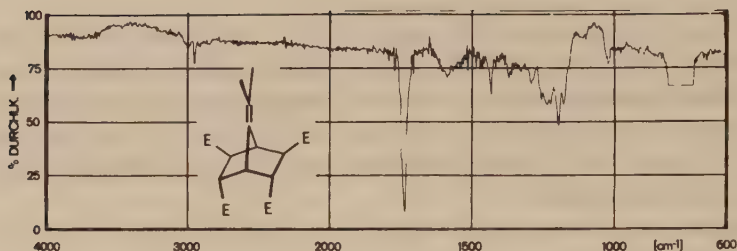


Abb. 64 IR-Spektrum von (48) (CCl_4)

8.11 2exo,3endo,5exo,6endo- Tetrakis(hydroxymethyl)-7-
(isopropyliden)-norbornan (49)

7,4 g (20 mmol) Tetraester werden in 60 ml abs. THF gelöst und zu einer gekühlten Suspension aus 2,3 g (60 mmol) LiAlH_4 in 100 ml abs. THF gegeben (-70°C). Die Lösung wird langsam auf Raumtemperatur aufgewärmt (1 Stunde), 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und 15 Stunden unter Rückfluß gekocht. Man hydrolysiert vorsichtig mit 10 ml gesättigter MgSO_4 -Lösung und läßt weitere 2 Stunden unter Rückfluß sieden. Der nun feinkristalline Niederschlag wird einer kontinuierlichen chromatographischen Filtration unterworfen (siehe Tetraalkohol (30)). Der exo-endo-Tetraalkohol (49) fällt schon aus heißem THF während der Aufarbeitung schwammig aus. Abziehen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer liefert (49) als weisses Pulver.

Ausbeute: 4,5 g (89% d. Th.)

¹H-NMR : s. Seite 35

Masse : m/e (%) u.a. 256 (M^+ , 24%), 223 (10%), 207 (34%), 189 (38%), 177 (42%), 171 (40%), 159 (66%), 121 (74%), 119 (84%), 107 (79%), 105 (64%), 91 (100%), 79 (54%)

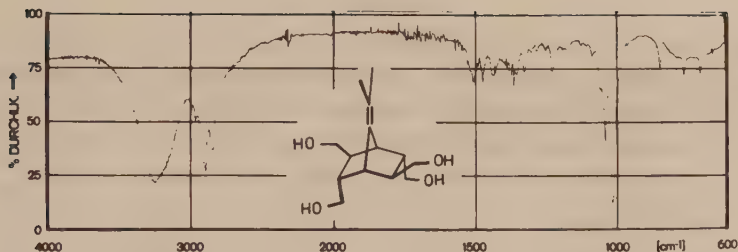


Abb. 65 IR-Spektrum von (49) (KBr)

8.12 2exo,3endo,5exo,6endo-Tetrakis(chlormethyl)-7-(isopropyliden)-norbornan (50)

26,2 g (0,1 mol) Triphenylphosphan werden in 50 ml abs. Methylenchlorid gelöst und unter Eiskühlung trockenes Chlorgas eingeleitet. Die Lösung verfärbt sich sofort gelb, manchmal fällt ein Niederschlag aus, der bei weiterer Chloreinleitung wieder in Lösung geht. Nach vollständiger Umsetzung (DC-Kontrolle: SiO_2 , HCCl_3) vertreibt man überschüssiges Chlor durch Argon und gibt das generierte Dichlortriphenylphosphoran in einen Tropftrichter mit Druckausgleich. Man läßt nun langsam und unter Schutzgas zu einer auf 0°C gekühlten Lösung aus 13,6 g (0,2 mol) Imidazol in 50 ml Acetonitril/Pyridin (1:1) zutropfen. 3,2 g (12,5 mmol) exo-endo-Alkohol (49) werden zugegeben und 3 Stunden bei 70°C gerührt. Zur Aufarbeitung wird in Methylenchlorid aufgenommen, einmal mit halbkonz. HCl /Eiswasser, einmal mit verd. HCl und zweimal mit NaHCO_3 -Lösung ausgeschüttelt und die organische Phase über MgSO_4 getrocknet. Einengen und Aufnehmen mit Ether führt zum spontanen Ausfallen des Triphenylphosphanoxids. Abfiltrieren und chromatographische Filtration (SiO_2 , Et_2O) liefert eine nur noch wenig verunreinigte Lösung, die durch Chromatographie gereinigt wird (SiO_2 , Et_2O /Pentan (1:4)). Abschließend wird das Tetrachlorid aus Ether durch Zugabe von Pentan auskristallisiert.

Ausbeute: 3,8 g (94% d. Th.) weiße Kristalle

¹H-NMR : s. Seite 36

Masse : m/e (%) u.a. 332/330/328 (M^+ , 18/25/20%), 317/315/313 (M^+-CH_3 , 10/16/14%), 283/281/279 (M^+-CH_2Cl , 30/90/100%) 239 (40%), 205/203 (50/44%), 191 (40%), 169/167 (40/32%), 155 (70%), 131 (24%), 119 (50%), 117 (34%), 105 (42%), 103 (20%), 91 (90%), 79 (30%), 77 (70%)

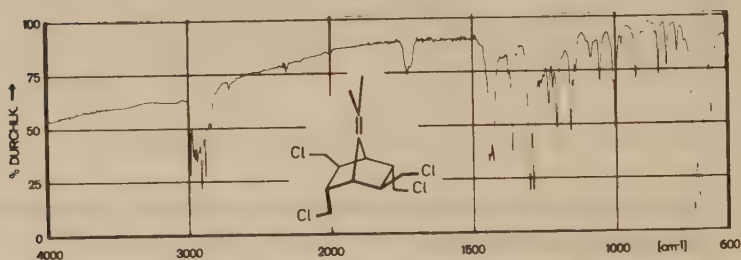


Abb. 66 IR-Spektrum von (50) (KBr)

8.13 2exo,3endo,5exo,6endo-Tetrakis(methoxycarbonyl)-7-norbornanon-dimethylketal (53)

740 mg (2 mmol) Tetraester (45) werden in 30 ml CH_2Cl_2 gelöst und mit 30 ml Methanol versetzt. Durch die Lösung leitet man bei $-70^\circ C$ Ozon, bis eine deutliche Blaufärbung zu erkennen ist. Mit N_2 wird überschüssiges Ozon vertrieben und ein Überschuß Dimethylsulfid zugesetzt. Man läßt binnen 15 Stunden langsam auf Raumtemperatur aufwärmen. Die Lösung wird am Rotationsverdampfer eingengt und einkondensiertes Wasser durch mehrmaliges Aufnehmen mit abs. Dioxan ausgeschleppt. Es wird in 30 ml abs. Methanol aufgenommen, 20 ml Orthoameisensäuremethylester, zwei Spatelspitzen Toluolsulfonsäure zugegeben und 3 Tage unter Rückfluß gehalten. Man neutralisiert die erhaltene Lösung des Dimethylketals mit festen K_2CO_3 , filtriert und zieht das Methanol und den Orthoameisensäuremethylester am Rotationsverdampfer ab. Aufnehmen mit CH_2Cl_2 und Ausschütteln mit $NaHCO_3$ -Lösung entfernt Reste DMSO. Die organische Phase wird über $MgSO_4$ getrocknet und eingengt. Aufnehmen mit wenig Ether und Zusatz von etwas Pentan führt zum Auskristallisieren des Ketals (53).

Ausbeute: 690 mg (89% d. Th.) weisse Kristalle

$^1\text{H-NMR}$: s. Seite 40

Masse : m/e (%) u.a. 388 (M^+ , 25%), 357 ($\text{M}^+ - \text{OCH}_3$, 30%), 329 ($\text{M}^+ - \text{CO} - \text{OCH}_3$, 100%), 209 (30%), 159 (30%), 59 (44%)

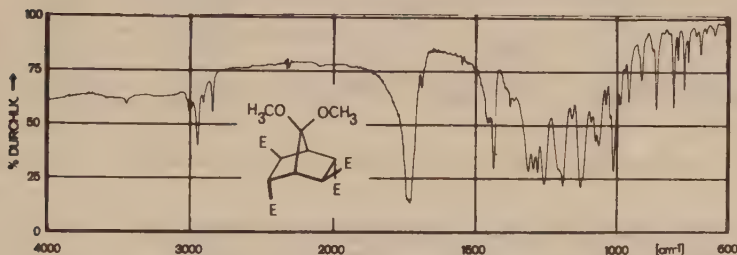


Abb. 67 IR-Spektrum von (53) (KBr)

8.14 2exo,3endo,5exo,6endo-Tetrakis(hydroxymethyl)-7-norbornanon-dimethylketal (54)

8 g (20,6 mmol) Ketalester (53) werden in 50 ml abs. THF gelöst und zu einer -70°C kalten Suspension aus 3 g (80 mmol) LiAlH_4 in 100 ml abs. THF langsam zugegeben. Man läßt binnen 1 Stunde auf Raumtemperatur erwärmen. Es wird 15 Stunden unter Rückfluß gekocht, mit wenig gesättigter MgSO_4 -Lösung hydrolysiert und weitere 3 Stunden refluxt. Die Mischung unterzieht man einer kontinuierlichen chromatographischen Filtration (SiO_2 , THF, s. Tetraalkohol (30)). Das Produkt kristallisiert aus THF schon in der Siedehitze aus. Einengen und Abfiltrieren liefert (54) als weißes Pulver.

Ausbeute: 4,9 g (87% d. Th.)

$^1\text{H-NMR}$: s. Seite 41

Masse : m/e (%) u.a. 276 (M^+ , 2%), 259 (6%), 246 (18%), 245 (100%), 227 (10%), 214 (20%), 213 (90%), 91 (40%), 71 (60%)

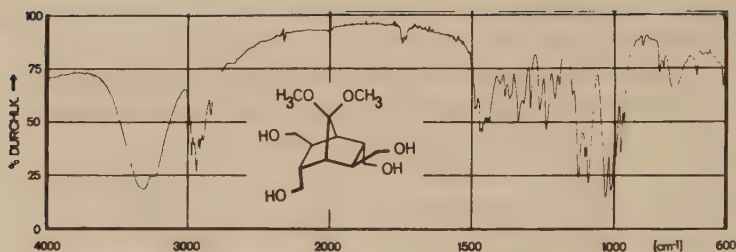


Abb. 68 IR-Spektrum von (54) (KBr)

8.15 2exo,3endo,5exo,6endo-Tetrakis(chlormethyl)-7-norbornanon-dimethylketal (55)

Wie bei den Tetrachloriden (49) und (50) beschrieben, wird eine Mischung aus 34,4 mmol Dichlortriphenylphosphoran (9 g PPh_3) und 4,8 g (70 mmol) Imidazol in 60 ml Acetonitril/Pyridin (1:1) hergestellt. Zu dieser Mischung gibt man 1,1 g (4 mmol) Tetraalkohol (54) und rührt unter Schutzgas 7 Stunden bei 75°C . Nach gewohnter Aufarbeitung (siehe Tetrachlorid (50)) und Einengen wird mit wenig Ether aufgenommen. Man läßt den Ether langsam abdampfen, worauf das Produkt in großen schönen Kuben auskristallisiert, diese befreit man mit etwas Pentan von anhaftenden Verunreinigungen.

Ausbeute: 1,2 g (85% d. Th.)

$^1\text{H-NMR}$: s. Seite 42

Masse : m/e (%) u.a. 350/348 (M^+ , 3/2%), 319/317 ($\text{M}^+ - \text{OCH}_3$, 10/15%), 315/313 ($\text{M}^+ - \text{Cl}$, 30/34%), 301/299 ($\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{Cl}$, 100/90%), 149 (70%)

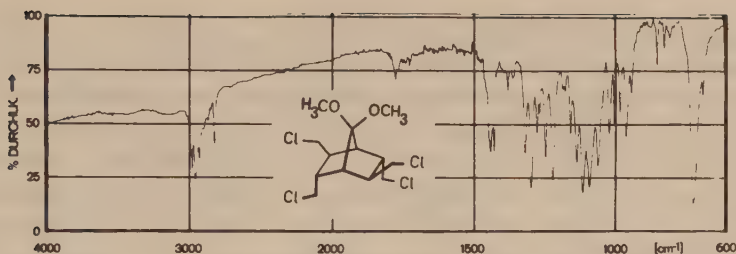


Abb. 69 IR-Spektrum von (55) (KBr)

8.16 2,3,5,6-Tetramethylen-7-norbornanon-dimethylketal (56)

Man heizt 3 g (19,7 mmol) feingemörsertes CsF im Reaktionskolben bei 300°C 30 Minuten unter Ölpumpenvakuum aus. Hierzu gibt man bei Raumtemperatur 10 ml abs. HMPT, 350 mg (1 mmol) Tetrachlorid (55), 1 Spatelspitze Hydrochinon und einen Rührfisch. Man entgast gründlich und taucht den Kolben unter Schutzgas und unter gutem Rühren in ein 210°C heißes Ölbad. Nach 30 Minuten kühlt man schnell auf Raumtemperatur ab und arbeitet auf. Hierzu wird mit Ether aufgenommen und dreimal mit NaHCO₃-Lösung ausgeschüttelt, über MgSO₄ getrocknet und mit Ether/Pentan (1:4) über Florisiel chromatographisch filtriert. Beim Einengen der etherischen Lösung kristallisiert das zurückbleibende farblose Öl aus (die Eliminierung, wie bei Tetrachlorid (61) beschrieben, ist einfacher und liefert (56) in 95%iger Ausbeute).

Ausbeute: 150 mg (73,5% d. Th.)

¹H-NMR : s. Seite 44

Masse : m/e (%) u.a. 204 (M⁺, 100%), 189 (M⁺-CH₃, 24%), 161 (20%), 131 (50%), 129 (54%), 115 (40%), 91 (34%)

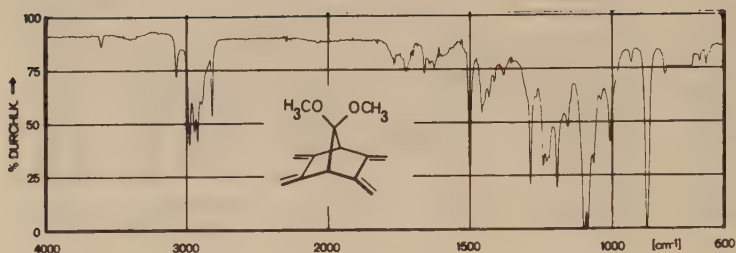


Abb. 70 IR-Spektrum von (56) (CCl_4)

103)

8.17 Dimethylborbromid

(Reines Dimethylborbromid entzündet sich spontan an feuchter Luft! Als Methylenchloridlösung ist es bedenkenlos handhabbar und bei -15°C unter Lichtausschluß stabil).

In einem Zweihalskolben mit Septum und Destillationsbrücke wird unter Argon 12,6 g (50 mmol) Bortribromid vorgelegt. Die Destillationsbrücke ist mit einem mit abs. CH_2Cl_2 gefüllten eingewogenen Kolben versehen. Nun wird binnen 30 Minuten 9 g (50 mmol) Tetramethylzinn unter Rühren zu dem auf -50°C gekühlten Bortribromid getropft. Nach vollendeter Zugabe wird das Septum durch einen Glasstopfen ersetzt und weitere 30 Minuten bei -50°C gerührt. Dann läßt man binnen 30 Minuten auf Raumtemperatur erwärmen. Abschließend destilliert man das gebildete Dimethylborbromid (Sdp. $31\text{--}32^\circ\text{C}$) vom entstandenen Dimethylzinndibromid ab. Die Badtemperatur darf 75°C nicht überschreiten, während die Vorlage auf 0°C gekühlt wird.

Ausbeute: 5,1 g (42 mmol, 84% d. Th.)

8.18 2,3,5,6-Tetramethylen-7-brom-7-methoxy-norbornan (57)

20 mg (0,1 mmol) Dimethylketal (56) werden in 1 ml abs. Methylenchlorid gelöst, unter Argon bei -78°C mit 0,2 ml einer 1 M Lösung von Dimethylborbromid (0,2 mmol) in CH_2Cl_2 versetzt und 50 Minu-

ten bei -78°C gerührt. Es wird durch Zugabe einer Mischung aus H_2O und Triethylamin in THF bei -78°C gequench und weitere 5 Minuten gerührt. Man läßt auf Raumtemperatur erwärmen und schüttelt mit NaHCO_3 -Lösung aus. Die organische Phase wird über Na_2SO_4 getrocknet und das Methylenchlorid bei Raumtemperatur am Rotationsverdampfer abgezogen. Das verbleibende Öl nimmt man mit CCl_4 auf und pipettiert von nicht in lösunggegangenen Öl ab, dieser Vorgang wird drei- bis viermal wiederholt. Man erhält so eine rohe Lösung des α -Bromethers (57), die nicht weiter gereinigt wird (auf konventionellen chromatographischen Phasen völlige Zersetzung).

Ausbeute: 20 mg (80% d. Th.)

$^1\text{H-NMR}$: s. Seite 47

Massen : m/e (%) u.a. 254/252 (M^+ , 4/4%), 173 ($\text{M}^+ - \text{Br}$, 100%), 131 (44%), 115 (36%), 91 (34%)

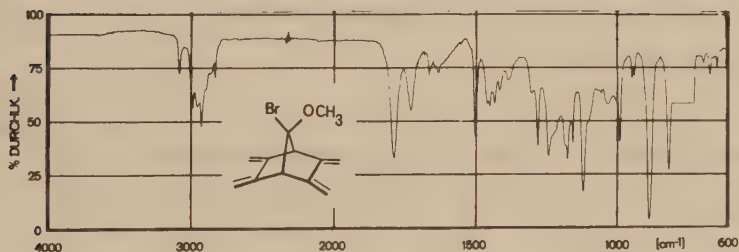


Abb. 71 IR-Spektrum von (57) (CCl_4)

8.19 2exo,3endo,5exo,6endo-Tetrakis(hydroxymethyl)-7-norbornanol (59)

9,8 g (25,8 mmol) Tetraester (45) werden in 80 ml abs. Methylenchlorid gelöst und mit 80 ml Methanol versetzt. Bei -70°C leitet man Ozon durch diese Mischung, bis eine deutliche Blaufärbung wahrzunehmen ist. Überschüssiges Ozon wird mit Stickstoff ausgetrieben und 15 ml (0,2 mol) Dimethylsulfid zugesetzt. Man läßt

binnen 15 Stunden langsam auf Raumtemperatur erwärmen. Die Lösung wird nun am Rotationsverdampfer eingengt und mehrmals mit abs. Dioxan aufgenommen, um Methanol und Wasser vom entstandenen Halbketal (52) zu entfernen. Dann wird in 50 ml abs. THF gelöst und zu einer -70°C kalten Suspension aus 10 g LiAlH_4 (0,26 mol) in 200 ml abs. THF zugetropft. Man läßt binnen 1 Stunde auf Raumtemperatur erwärmen und hält die Mischung 15 Stunden unter Rückfluß. Zugabe eines kleinen Überschusses gesättigter MgSO_4 -Lösung und weitere 2 Stunden refluxen überführt die anorganischen Salze in einen feinkörnigen Niederschlag. Abschließend wird eine kontinuierliche chromatographische Filtration durchgeführt (siehe Tetraalkohol (30)). Der Pentaalkohol fällt meist aus siedendem THF aus, geschied dies nicht, wird das THF abgezogen und das verbleibende farblose Öl mit etwas Aceton überschichtet. Sieden unter Rückfluß führt dazu, daß das Öl in Lösung geht und gleichzeitig der Pentaalkohol auskristallisiert.

Ausbeute: 4,8 g (80,2% d. Th.) weisses Pulver

$^1\text{H-NMR}$: s. Seite 52

$^{13}\text{C-NMR}$: s. Seite 51

Masse : s. Seite 53

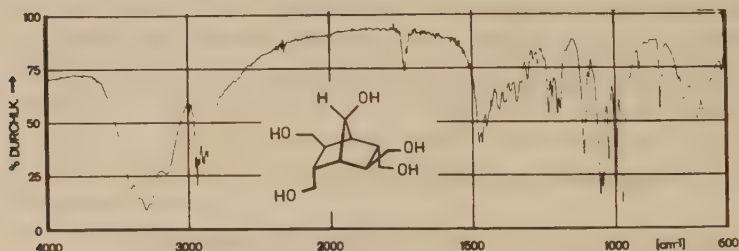


Abb. 72 IR-Spektrum von (59) (KBr)

8.20 2exo,3endo,5exo,6endo-Tetrakis(chlormethyl)-7-norbornanol (60)

Wie bei den Tetrachloriden (49) und (50) beschrieben, wird eine Mischung aus 100 mmol Dichlortriphenylphosphoran (26,3 g PPh_3) und 200 mmol Imidazol (13,6 g) in 120 ml Acetonitril/Pyridin (1:1) hergestellt. Zu dieser Mischung gibt man 2,4 g (10,4 mmol) Pentaalkohol (59) und rührt 6 Stunden bei 45-50°C. Es wird mit halbkonz. HCl /Eiswasser hydrolysiert und dreimal mit Methylenchlorid ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit verd. HCl , einmal mit Wasser und zweimal mit NaHCO_3 -Lösung gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Das Methylenchlorid zieht man am Rotationsverdampfer ab und nimmt mit Ether auf. Abnutschen vom ausgefallenen Triphenylphosphanoxid und chromatographische Filtration an Kieselgel (Laufmittel: Ether) liefert ein Rohöl, das an Kieselgel mit Ether/Pentan (1:1) gereinigt wird.

Ausbeute: 2,9 g (91,2% d. Th.) gelbliches Öl.

$^1\text{H-NMR}$: s. Seite 54

Masse : m/e (%) u.a. 257/255 ($\text{M}^+-\text{CH}_2\text{Cl}$, 20%), 233 (20%), 193/191 (20/24%), 155 (30%), 129 (26%), 119 (40%), 105 (40%), 91 (100%), 79 (60%), 77 (70%)

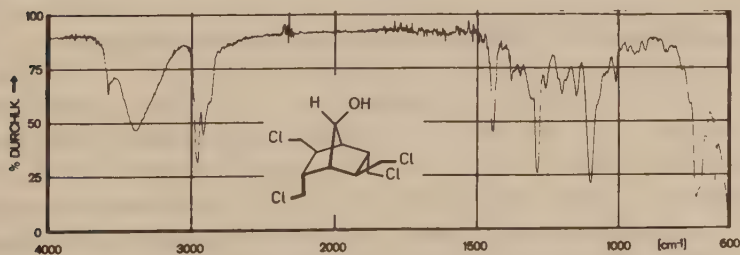


Abb. 73 IR-Spektrum von (60) (Film)

8.21 Schützen der Hydroxylgruppe mit Ethylvinylether

2,9 g (9,48 mmol) Tetrachlorid (60) werden in 20 ml abs. Ether gelöst und mit 5 mg $\text{TosOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ versetzt. Hierzu gibt man langsam 1 ml 99%igen Ethylvinylether (743,5 mg, 0,3 mmol). Man läßt 20 Minuten rühren und gibt 50 mg K_2CO_3 zu. Nach 5 Minuten wird abfiltriert und mit Ether über Florisiel chromatographisch filtriert. Nach Abziehen des Lösungsmittels bleibt ein gelbliches Öl zurück.

Ausbeute: 3,4 g (95% d. Th.)

$^1\text{H-NMR}$: s. Seite 56

Masse : m/e (%) u.a. 335/333/331 ($\text{M}^+ - \text{Cl}$, 0,2/0,5/0,4%), 291/289/287 (0,2/0,5/0,4%), 255/253/251 (0,4/0,8/0,8%), 167/165/163 (0,3/0,6/1%), 73 (100%), 45 ($\text{CH}_2=\text{O}-\text{CH}_3^+$, 40%)

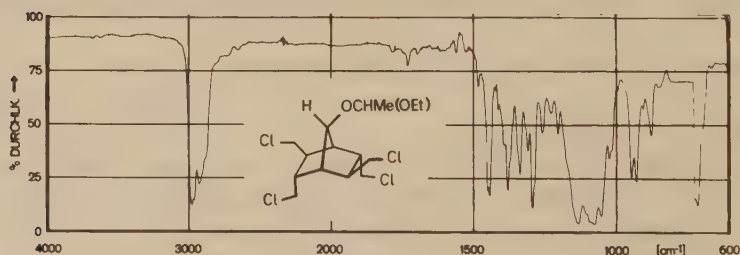


Abb. 74 IR-Spektrum von (61) (CCl_4)

8.22 Schützen der Hydroxylgruppe mit Dimethoxymethan

304 mg (1 mmol) Alkohol (60) werden in 10 ml abs. Chloroform gelöst und mit 5 ml (58 mmol) Dimethoxymethan versetzt. Man gibt 3 g Phosphorpentoxid zu und rührt eine halbe Stunde kräftig bei Raumtemperatur, gibt ein weiteres Gramm Phosphorpentoxid zu und rührt eine weitere halbe Stunde. Die Aufarbeitung erfolgt durch Abfiltrieren, Zugabe von 1 g festem K_2CO_3 , 5minütigem Rühren, erneutem Abfiltrieren und Einengen.

Ausbeute: 340 mg (97% d. Th.) gelbliches Öl.

$^1\text{H-NMR}$: s. Seite 57

Masse : m/e (%) u.a. 352/350/348 (M^+ , 4/6/5%), 96 (5%), 91 (5,5%), 45 ($\text{CH}_2=\text{O}-\text{CH}_3^+$, 100%)

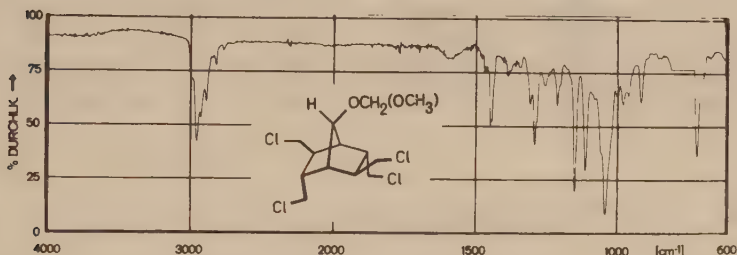


Abb. 75 IR-Spektrum von (62) (CCl_4)

8.23 (Ethoxylethyl)-(2,3,5,6-Tetramethylen-7-norbornyl)-ether (63)

3,4 g (9 mmol) (61) und 500 mg (1,9 mmol) [18]Krone-6 werden in 15 ml abs. THF gelöst. Man gibt zu der auf 0°C gekühlten Lösung 11 g (0,2 mol) in einer Pulvermühle kurz vorher staubfein gemahlene KOH. Es wird 1 Stunde bei 0°C und weitere 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung gießt man die Mischung in etwas Eiswasser und ethert dreimal aus. Die vereinigten etherischen Phasen werden zweimal mit Wasser und einmal mit NaHCO_3 -Lösung gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Chromatographische Filtration an Florisiel mit Ether/Pentan (1:4) liefert nach Abziehen des Lösungsmittels (63) als gelbliches Öl.

Ausbeute: 2 g (96% d. Th.)

$^1\text{H-NMR}$: s. Seite 60

Masse : m/e (%) u.a. 232 (M^+ , 0,5%), 188 (4%), 73 (98%), 45 ($\text{CH}_2=\text{O}-\text{CH}_3^+$, 100%)

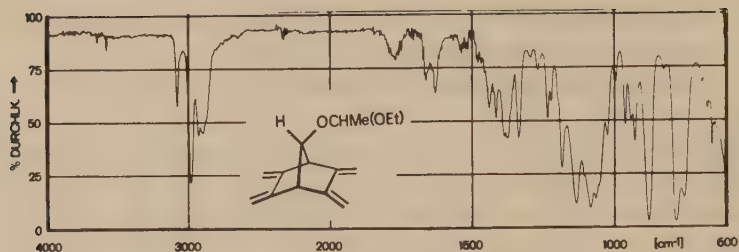


Abb. 76 IR-Spektrum von (63) (Film)

8.24 2,3,5,6-Tetramethylen-7-norbornanol (58)

2 g (8,6 mmol) (63) werden in 15 ml abs. Methanol gelöst und 2 mg $\text{TosOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ zugegeben. Nach 20minütigem Rühren bei Raumtemperatur gibt man etwas K_2CO_3 zu und rührt weitere 5 Minuten. Man filtriert ab, engt am Rotationsverdampfer ein und nimmt mit etwas Methyl-tert.-butylether auf. Chromatographische Filtration an Florisiel liefert (58) als minimal verunreinigtes gelbliches Öl, das spontan kristallisiert.

Ausbeute: 1,37 g (99% d. Th.)

Aufnehmen in etwas Methyl-tert.-butylether und Zugabe von Pentan bis zur Trübung liefert nach 24 Stunden bei -20°C (58) in Form verwachsener Kristalle.

Ausbeute: 1,13 g (82% d. Th.)

$^1\text{H-NMR}$: s. Seite 61

Masse : m/e (%) u.a. 160 (M^+ , 10%), 159 ($\text{M}^+ - \text{H}$, 4%), 132 (94%), 131 (42%), 128 (20%), 117 (100%), 115 (64%), 91 (84%), 77 (22%)

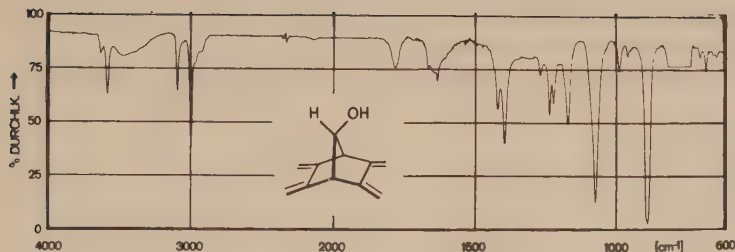


Abb. 77 IR-Spektrum von (58) (CCl_4)

8.25 2,3,5,6-Tetramethylen-7-norbornanon (9)

In einem 20 ml Zweihalskolben bestückt mit Blasenzüßler und Tropftrichter mit Druckausgleich wird unter Argon 0,11 ml (1,1 mmol) Oxalylchlorid in 2 ml abs. Methylenchlorid vorgelegt und auf -78°C abgekühlt. Man gibt langsam unter gutem Röhren 0,17 ml (2,2 mmol) DMSO in 2 ml abs. Methylenchlorid zu, die Temperatur im Gefäß sollte dabei -50°C nicht überschreiten. Nach vollendeter Zugabe wird 2 Minuten geröhrt und dann 140 mg (0,78 mmol) Alkohol (58) in 1 ml abs. Methylenchlorid zugesetzt. Nach 1 Stunde Röhren bei -78°C fügt man 1 ml abs. Triethylamin (7 mmol) zu und röhrt weitere 15 Minuten bei -78°C , dann läßt man auf Raumtemperatur aufwärmen. Zur Aufarbeitung gibt man 10 ml Wasser in das Gefäß, worauf sich ausgefallenes Ammoniumchlorid löst und schüttelt die organische Phase zweimal mit verdünnter HCl, zweimal mit NaHCO_3 -Lösung und trocknet über Na_2SO_4 . Zur Abtrennung von schwefelhaltigen Zersetzungsprodukten des aktivierten DMSOs wird über wenig Florisiel mit Methyl-tert.-butylether chromatographisch filtriert. Man engt die erhaltene, schon ziemlich saubere Lösung des Ketons ein und chromatographiert mit Methyl-tert.-butylether/Pentan (1:3) an einer chemisch gebundenen Diolphase (Säule: Lichrosorb Diol 5 μ (Fa. Merck), Länge: 28 cm, Durchmesser: 20 mm, Flow (13 ml/min)), Retentionszeit: 6,50 Minuten). Die erhaltene Lösung engt man auf ca. 20 mg/ml ein, in dieser Form ist das Keton bei Lichtausschluß und -20°C unter langsamer Polymerisation haltbar

(alle Glasgeräte sollten zur Verhinderung säurekatalysierter Zersetzung des Ketons (9) silanisiert sein).

Ausbeute: 130 mg (94% d. Th.) weisser polymerisierender Feststoff

¹H-NMR : s. Seite 63

UV : s. Seite 64

IR : s. Seite 64

Masse : m/e (%) u.a. 130 ($M^+ - CO$, 100%), 129 (50%), 128 (60%),
115 (60%)

8.26 Matrixuntersuchungen (Probenvorbereitung)

8.26.1 ESR-Untersuchungen

65 mg Adamantan-d¹⁶ wurden in 1 ml einer Lösung von 3 mg Keton (9) in Methyl-tert.-butylether gelöst, das Lösungsmittel bei -30°C im Ölpumpenvakuum abgezogen und letzte Reste Lösungsmittel bei -20°C und 10⁻⁵ Torr binnen 30 Minuten entfernt. Ungefähr die Hälfte des Probenmaterials wurde daraufhin auf den 15 K kalten Probenkopf sublimiert.

8.26.2 UV/VIS- und IR-Untersuchungen

15 ml einer ca. 20 mg Keton (9) enthaltenden Lösung in Methyl-tert.-butylether wurden in einem silanisierten Glasgefäß auf -30°C abgekühlt und an der Ölpumpe das feste Lösungsmittel abgezogen. Nach ca. 30 Minuten wurden Reste Lösungsmittel durch Aufwärmen auf 0°C binnen 10 Minuten vertrieben und der verbleibende weiße Feststoff solange mit Argon auf eine 20 K kalte BaF₂-Scheibe überkondensiert, bis ein genügend intensives IR- und UV-Spektrum zu beobachten war (ca. 1,5 Stunden).

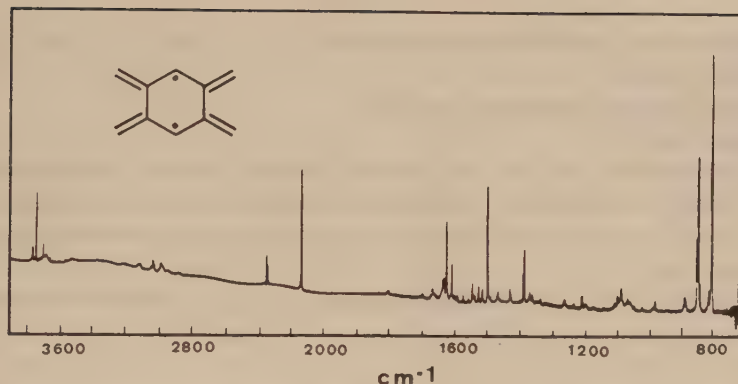


Abb. 78 IR-Spektrum von (5) (ungekürzt)

8.27 Abfangversuche des photochemisch generierten Tetramethylenbenzols in Lösung

Die Abfangversuche wurden in NMR-Röhrchen und, sofern das Abfangreagenz nicht als Lösungsmittel diente, in Acetonitril- d^3 oder Benzol- d^6 durchgeführt. Das NMR-Röhrchen wurde mit Klebeband außen an einen Pyrexglas-Belichtungsschacht mit Vakuummantel und Innenkühlung angeklebt. Das Lösungsmittel wurde 30 Minuten bei der gewünschten Reaktionstemperatur mit Stickstoff (bzw. SO_2) durchströmt, um Sauerstoff zu vertreiben oder, für die Versuche mit Sauerstoff als Abfangreagenz, bei $-54^\circ C$ mit Sauerstoff gesättigt. Die Gaseinleitung wurde während der Belichtung zum Umwälzen der Lösung beibehalten. Durch Abdecken des Belichtungsschachtes mit Aluminiumfolie konnte die Belichtungsintensität (Lampe: HPK-125) immer so eingestellt werden, daß nach ca. 30-40 Minuten die Umsetzung quantitativ vollzogen war.

Die Analyse der Reaktionsgemische erfolgte zum einen durch den Vergleich des NMR-Spektrums vor und nach der Bestrahlung sowie durch Dünnschichtchromatographie.

Das Endoperoxid (68) sowie die Verbindungen (97) und (98) wurden mittels präparativer HPLC an einer chemisch gebundenen Diolphase abgetrennt. (68) und (98) fielen in äußerst geringen Mengen an.

Spektroskopische Charakterisierung von (67), (68), (97) und (98) siehe Lit. [17].

Isolierung mittels präparativer HPLC

Verbindung (68):

Säule: Lichrosorb Diol 5 μ (Fa. Merck), Länge: 28 cm, Durchmesser: 20 mm, Flow: 15 ml/min, Laufmittel: Pentan/Methyl-tert.-butyl-ether (1:1), Retentionszeit: 8 Minuten (sehr starke UV-Absorption)

Verbindung (97):

Säule: s.o., Flow: 28 ml/min, Laufmittel: s.o., Retentionszeit: 10 Minuten

Verbindung (98):

Säule: s.o., Flow: s.o., Laufmittel: s.o., Retentionszeit: 11 Minuten

Die thermischen Umsetzungen von (9) mit Dimethyl- bzw. Diethylfumarat wurden entsprechend durchgeführt. Zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit wurde die Abreaktion von (9) gegen Tetralin als inneren Standard gaschromatographisch verfolgt (Carbowax-Glaskapillarsäule, $T=100^{\circ}\text{C}$).

Die Isolierung der Reaktionsprodukte (95) und (97) erfolgte einfach durch Abziehen des Lösungsmittels und der Fumarsäureester an der Ölpumpe bei ca. 150°C .

Masse : m/e (%) u.a. 418 (M^+ , 20%), 387 (18%), 358 (60%), 327 (20%), 326 (24%), 299 (20%), 298 (50%), 267 (20%), 239 (40%), 179 (100%), 59 (14%)

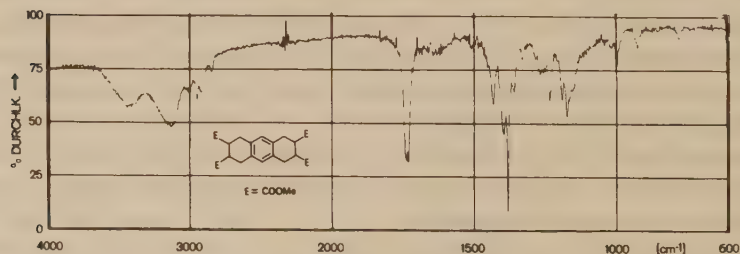


Abb. 79 IR-Spektrum von (95) (KBr)

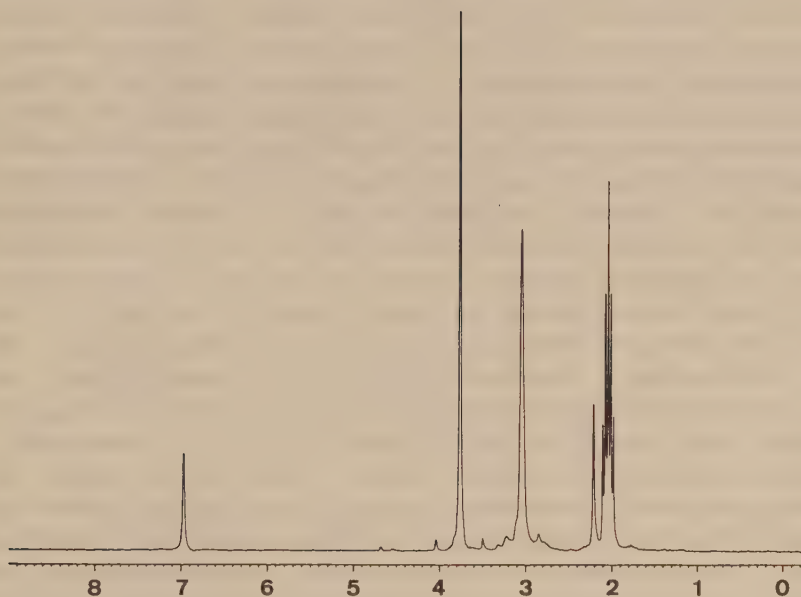
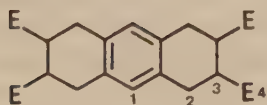


Abb. 80 ^1H -NMR-Spektrum von (95) (D_3CCN , 80MHz)



H[1] (6.95ppm, s, 2P)

H[2,3] (3.05ppm, s, 12P)

H[4] (3.75ppm, s, 12P)

E = COOMe

8.29 Gasphasenkinetiken

8.29.1 Allgemeine Versuchsbedingungen

Die kinetischen Messungen wurden in dem in der Literatur beschriebenen statischen System durchgeführt. Dieses gewährleistet eine Temperaturkonstanz besser als $0,1^\circ\text{C}$ und ermöglicht eine

direkte Probenentnahme aus dem Reaktionsgefäß (20 l Pyrexglaskolben) mit nachfolgender gaschromatographischer Analyse des Gemisches. Definierte Reaktionsgemische wurden in der von Scholz beschriebenen Mischapparatur (20 l Pyrexkolben plus 10 l Geweih) hergestellt. Diese wurde mit Silikonheizband umwickelt und isoliert. Dadurch war es möglich, die Mischapparatur auf ca. 60°C zu thermostatisieren. Um definierte Mengen festen Benzodicyclobutens einbringen zu können, wurde ein durch ein Ventil absperrbarer, abnehmbarer, dünner Glasfinger angebracht, dieser wurde mit wenig (69) gefüllt, welches mittels eines kleinen Glaswollpfropfens am Boden des Gefäßes festgehalten und auf -70°C abgekühlt wurde. Der Mischkolben und der Reaktor wurden sodann auf 10^{-3} bis 10^{-4} Torr evakuiert (Öldiffusionspumpe), der Reaktionskolben und die Mischapparatur voneinander und von der Ölpumpe getrennt und der gewünschte Benzodicyclobutan-Druck durch Aufheizen des Glasfingers auf ca. 50°C und Schließen des Ventils eingestellt. Standard und Benzocyclobuten wurden konventionell durch ein Septum injiziert. Die Partialdrucke der Komponenten wurden an einem 10 Torr-Baratron nach dem jeweiligen Zufügen abgelesen. Das Keton (9) konnte wegen seiner Polymerisationsempfindlichkeit nur in Lösung eingespritzt werden (250 µl einer 2%igen Lösung). Sauerstoff bzw. synthetische Luft sowie durch eine Oxisorp-Patrone (Messer-Griesheim) von Spuren Sauerstoff befreites SF₆ konnten durch separate Zuleitungen zugefügt und die Partialdrucke entsprechend ermittelt werden (10 Torr- bzw. 1000 Torr-Baratron). Eine fertiggestellte Mischung läßt man in den Reaktionskolben expandieren und liest den Gesamtdruck nach ca. 20 Sekunden erneut ab. Mit der Temperatur im Reaktionskolben läßt sich dann auf die Konzentrationen der einzelnen Stoffe zurückrechnen. Als Nullzeit wurde der Zeitpunkt des Einlasses genommen.

$$[X] = \frac{P(X)}{F T R}$$

P= Partialdruck (atm)

F= Expansionsfaktor

T= Temperatur (K)

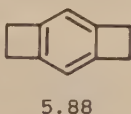
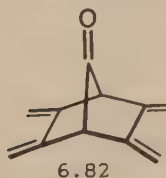
R= Gaskonstante

(0,082053 atm l mol⁻¹ K⁻¹)

8.29.2 Kinetik der Thermolyse des Ketons (9)

Je Meßlauf wurden 120 µl einer ca. 2%igen Lösung des Ketons (9) in Methyl-tert.-butylether sowie cis-Dekalin als innerer Standard in den Reaktionskolben injiziert. In regelmäßigen Abständen wurden Proben gezogen und über eine OV 17-Glaskapillarsäule analysiert (Länge=23 m, $T_I=150$, $T_0=160$, $T_D=170^\circ\text{C}$, Stickstoff: 3 ml/min).

Die Komponenten wiesen folgende Retentionszeiten auf:



cis-Dekalin

4.68 min

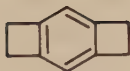
Das Entstehen von Benzodicyclobuten konnte durch Zumischen von authentischem Material sichergestellt werden.

Die folgenden Tabellen zeigen die auf konstanten Standard umgerechneten Konzentrationen des Ketons (9) in GC-Einheiten in Abhängigkeit von der Reaktionszeit (siehe Anhang 9.1).

8.29.3 Kinetiken der Benzodicyclo- und Benzocyclobuten-Umsetzung mit Sauerstoff

Es wurden equimolare Mischungen von Benzodicyclo- und Benzocyclobuten hergestellt (je $(2-4) \times 10^{-6}$ mol/l) und Benzol als innerer Standard hinzugesetzt. Zusammen mit einer definierten Menge Sauerstoff wurde die Mischung auf 300 Torr mit SF_6 aufgefüllt und in den Reaktionskolben expandieren gelassen. Die Analyse der Reaktionsgemische erfolgte über eine OV 101-Glaskapillarsäule (Länge=17 m, $T_I=150$, $T_0=120$, $T_D=150^\circ\text{C}$, Stickstoff: 3ml/min).

Die Komponenten wiesen folgende Retentionszeiten auf:



5.77



2.23



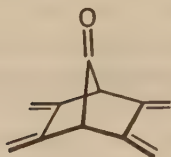
1.42 min

Die nachfolgenden Tabellen zeigen die auf konstanten Standard umgerechneten Konzentrationen in GC-Einheiten sowie die durch Auftragung von $\ln[69]$ gegen $\ln[78]$ gewonnenen Werte für die Konkurrenzkonstante (least-square-Analyse) (s. Anhang 9.2).

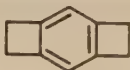
8.29.4 Kinetik des Ringschlusses des TMBs

Je Meßlauf wurden 250 μl einer ca. 2%igen Lösung des Ketons (9) in den evakuierten Mischkolben injiziert. Als Standard wurden ca. 6 μl Indan (99,99%) zugefügt. Danach wurde die entsprechende Menge synthetische Luft und 300 Torr sauerstofffreies SF_6 hinzugesetzt. Die Analyse des Reaktionsgemisches erfolgte mittels einer OV 101-Glaskapillarsäule (Länge=17 m, $T_I=150$, $T_O=120$, $T_D=150^\circ\text{C}$, Stickstoff: 3 ml/min).

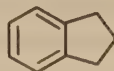
Die Komponenten wiesen folgende Retentionszeiten auf:



6.39



5.74



3.7 min

Die nachfolgenden Tabellen zeigen die Konzentrationen in Prozent, wobei die Summe aus (9) und (69) der ersten Messung zu 100% genommen wurde. Ebenso zeigen die Tabellen die $k_2 k_3^{-1} [\text{O}_2]^{-1}$ -Werte, deren Mittelwert und das Ergebnis der Auswertung bei konstanter Temperatur gegen die reziproke Sauerstoffkonzentration (siehe Anhang 9.3).

Abb. 81 Auszug aus dem Simulationsprogramm zur numerischen Auswertung

```

SUBROUTINE RESPNS(GK,I,RESP,N,TS)
REAL GK(20,30),AA(30),BB(30),CC(30),DD(30),
1   EE(30),FF(30),GG(30),T(30),GRADC,ZZ(30)
COMMON AA,BB,CC,DD,EE,FF,GG,T,GRADC
RESPS=0
AAA=AA(1)
BBB=BB(1)
CCC=CC(1)
DDD=GK(5,I)
EEE=EE(1)
100 DO 20 J=2,N
    TSS=(T(J)-T(J-1))/TS
    LL=TS
    DO 10 JJ=1,LL
        AAA=AAA-TSS*AAA*GK(1,I)-TSS*AAA*DDD*GK(9,I)
        BBB=BBB+TSS*GK(4,I)*(AAA*GK(1,I)*GK(2,I)/((GK(2,I)+GK(8,I))*
1   (1.-GK(8,I)**2/((GK(8,I)+GK(3,I)*DDD)*(GK(2,I)+GK(8,I)))))
2   +BBB*GK(6,I))/(GK(4,I)+GK(7,I)*DDD)-TSS*BBB*GK(6,I)
        CCC=100.-AAA-BBB
    10 CONTINUE
    RESPS=RESPS+(AAA-AA(J))**2+(BBB-BB(J))**2+(CCC-CC(J))**2
    20 CONTINUE
    RESP=RESPS
    RETURN
END

SUBROUTINE ERGEBNS(N,TS,NAME)
C   DIESER UNTRPROGRAMM UMFASST DIE BERECHNUNG DES ERGEBNISSES
C
REAL GK(30),AA(30),BB(30),CC(30),DD(30),EE(30),FF(30),

```

8.30 Hydrierung von Benzodicyclobuten

Zur präparativen Hydrierung wurden 300 mg (69) (2,3 mmol) in 2 ml abs. Cyclohexan gelöst und mit einer Spatelspitze Katalysator (Palladium auf Aktivkohle (10%) Riedel De Haen) versetzt. Bei Raumtemperatur und 1 atm Wasserstoff war die Hydrierung binnen 24 Stunden annähernd quantitativ abgelaufen. Es wurde vom Katalysator abgetrennt und der entstandene Tricyclus (86) gaschromatographisch gereinigt (Säule: DC 200 (20%), Länge: 2 m, T= 160°C). Ausbeute: 250 mg (80 % d. Th.).

$^1\text{H-NMR}$: s. Seite 101

Masse : m/e (%) u.a. 136 (M^+ , 4%), 121 (6%), 108 (40%), 80 (80%), 79 (60%), 67 (100%)

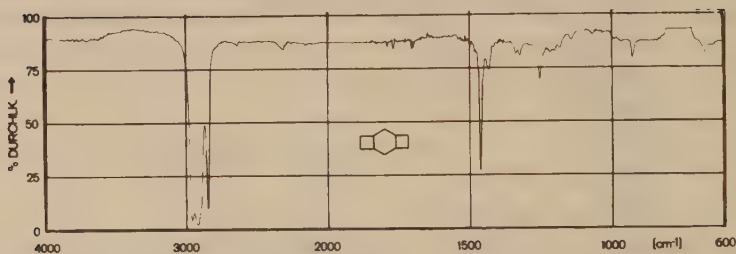


Abb. 82 IR-Spektrum von (86) (CCl_4)

Tab. 21 Bildungsenthalpiebestimmung von (86)
Hydrierung in Isooctan mit Pd/C 10% als Kat.

Lauf-Nr.	Tit.-Geschw. mol/sx10 ⁷	Kat. [g]	H ₂ -Verb. mol/sx10 ⁶	Energie mcal/s	- ΔH_H kcal/mol
949	0.6440	0.10900	0.1934	3.7388	57.98
723	0.5298	0.09509	0.1582	3.0477	57.78
724	0.6401	0.10225	0.1906	3.6419	57.32

$$-\Delta H_H = 57.69 \pm 0.3 \text{ kcal/mol}$$

Meßwert: 57.7

Korrektur, Lösungswärme^{a)}: - 0.3

Korrektur, Verdampfungswärme^{b)}: + 1.2

corr. Hydrierungswärme von (69): 58.6

a) mit Doppelbindungsinkrement von 0.1 kcal/mol pro Doppelbindung

b) aufgrund der Differenz der Kovats-Indices nach

$$H_V = 0.0745 + 0.0119 \times \Delta I$$

mit $I_{OV101}^{100}(69) = 1183.3$; $I_{OV101}^{100}(86) = 1087.2$

Bildungsenthalpie von (69) [kcal/mol]:

$$\begin{aligned} \Delta H_f(69) &= \Delta H_f(86) + \Delta H_H(69) \\ 74.0 &= 15.43 \text{ (MM2)} + 58.6 \end{aligned}$$

9. Anhang

Tabellen der Konzentrationen von Edukten und Produkten der kinetischen Messungen.

9.1 Thermolysen des Tetramethylen-7-norbornanons (9)

Konzentration von (9) in GC-Einheiten bezogen auf Standard

1. Thermolyse bei 240.22°C		2. Thermolyse bei 250.21°C	
Zeit	[9]	Zeit	[9]
200	438876	100	448679
1400	399217	1000	388650
2800	363072	1600	356145
5300	304693	2200	323092
7600	259149	2800	293637
10000	218231	3400	269093
12400	185034	4000	244937
14800	157715	4600	222221
17200	132860	5200	202519
19600	112556	5800	185912
22000	95091	6400	168544
24400	80792	7000	153992
26800	68894	7600	140002
29200	58289	8200	128238
31600	49611	8800	116800
		9400	106956
		10000	97096
		10600	87971
		11200	81368
		11800	74046
		12400	67551
		13000	61694

3. Thermolyse bei 261.44°C

Zeit	[9]
100	589146
700	472912
1300	377331
1900	302486
2500	241831
3100	193331
3700	155012
4300	124272
4900	99312
5500	79832
6100	64174
6700	51503
7300	40706
7900	32981
8500	26378
9100	21499
9700	17104
10300	13884

4. Thermolyse bei 261.44°C

Zeit	[9]
100	453536
700	362962
1300	291198
1900	233737
2500	186137
3100	150177
3700	120419
4300	96608
4900	78262
5500	62373
6100	50049
6700	40210
7300	32098
7900	26022
8500	20874
9100	16920
9700	13365
10300	10797

5. Thermolyse bei 270.4°C

Zeit	[9]
100	419740
800	252443
1300	175630
1900	114298
2500	74355
3100	48395
3700	31422
4300	20439

6. Thermolyse bei 280.67°C

Zeit	[9]
50	383114
300	263199
550	180066
800	124600
1050	85880
1300	58522
1550	39875
1800	27246
2050	19018
2300	13202

7. Thermolyse bei 290.3°C

Zeit	[9]
50	418792
300	201242
550	96232
800	46431

8. Thermolyse bei 290.3°C

Zeit	[9]
50	401363
300	193134
550	91920
800	44062

9. Thermolyse bei 302.04°C

Zeit	[9]
50	337359
300	66966
550	1334

9.2 Konkurrenzreaktion Benzodicyclobuten gegen Benzocyclobuten mit Sauerstoff

Konzentrationen in GC-Einheiten bezogen auf Standard

Lauf-Nr. 8 bei 407.11°C		
$k_{\text{kon.}} = 1.26$		
$[\text{O}_2] = 5.94 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$		
Zeit	[69]	[78]
600	989841	735556
1200	722147	562279
1800	533476	439564
2400	397734	345515
3000	302564	279570
3600	233064	230151
4200	184093	188134
4800	143515	168468
5400	113922	142796

Lauf-Nr. 7 bei 395.98°C		
$k_{\text{kon.}} = 1.27$		
$[\text{O}_2] = 9.85 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$		
Zeit	[69]	[78]
500	921458	892564
1000	679440	685258
1500	493593	530006
2000	368518	411540
2500	269361	326746
3000	200931	261718
3500	155920	212279
4000	121880	177799
4500	95223	153765

Lauf-Nr. 6 bei 395.93°C		
$k_{\text{kon.}} = 1.24$		
$[\text{O}_2] = 3.00 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$		
Zeit	[69]	[78]
500	821697	933068
1000	435874	561456
1600	207910	308380
2200	101042	182908

Lauf-Nr. 5 bei 350.52 °C		
$k_{\text{kon.}} = 0.96$		
$[\text{O}_2] = 1.69 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$		
Zeit	[69]	[78]
1200	417103	298934
1700	254145	179728
2200	157198	107909
2800	92027	62371
3400	52349	34482
4000	29582	19269

 Lauf-Nr. 4 bei 301.68°C

 $k_{\text{kon.}} = 0.90$
 $[O_2] = 1.75 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$

Zeit	[69]	[78]
600	707895	583226
1200	642591	521990
1800	583763	467054
2400	532295	417427
3000	478705	372787
3600	433672	332511
4200	393199	297075
5100	337649	252081
5700	303605	225188
6300	275124	200382
6800	250010	181915
7400	227995	163917
8000	206010	146215
8700	183915	128390
9300	166182	115435
9900	151044	103306
10500	134999	92992
11100	122948	83788
11700	111863	75855
12300	101184	67629

 Lauf-Nr. 3 bei 301.6°C

 $k_{\text{kon.}} = 0.95$
 $[O_2] = 3.68 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$

Zeit	[69]	[78]
640	867442	700066
1200	843152	681336
2200	811415	650868
3200	775075	622371
4200	742800	594369
5200	712284	569416
6200	679528	545349

 Lauf-Nr. 2 bei 251.31°C

 $k_{\text{kon.}} = 0.77$
 $[O_2] = 1.41 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$

Zeit	[69]	[78]
710	742674	640812
1300	699543	583005
1900	654838	528046
2500	609200	477805
3100	564417	431786
4100	494387	365673
5100	438676	308676
6100	386195	260982
7200	332430	216508
8100	292036	186104
9100	259064	156937
10100	226644	135350
11100	199418	112375
12200	171959	95808

 Lauf-Nr. 1 bei 201.93°C

 $k_{\text{kon.}} = 0.98$
 $[O_2] = 8.75 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$

Zeit	[69]	[78]
1200	633885	584431
2600	597745	548327
3900	562647	515061
5200	531510	485336
6600	500522	454980
8400	459325	418769
10000	429291	388357
11600	397060	360744
13200	371167	334235
14800	345444	311151
17300	307210	277712
18900	288464	258000
20600	266783	238405
22300	248568	221375
24200	224219	202056
26100	205773	185467
28000	193240	170452
30000	174130	155988
32000	162293	142276
34000	147999	129172

9.3 Abfangreaktion des Tetramethylenbenzols mit Sauerstoff

9.3.1 Konzentrationen von Edukten und Produkten in %, die Anfangskonzentrationen von (9) und (69) wurden zu 100% gesetzt, die hypothetische Konzentration der Peroxide ergibt sich zu jedem Zeitpunkt aus der Differenz der Summe von (9) und (69) zu 100%. Lauf-Nr. 36 und 37 ohne SF_6 , Lauf-Nr. 13 mit 80 Torr SF_6 , sonst jeweils 150 Torr SF_6 .

Lauf-Nr. 37, $[\text{O}_2] = 2,5118\text{E-}05 \text{ mol/l}$

$T = 270,72^\circ\text{C}$, $k_1 = 7,490\text{E-}04 \text{ s}^{-1}$

$t/(s)$	[9]%	[69]%	[Peroxid]%	$27k_2k_3^{-1}[\text{O}_2]^{-1}$
0	95.023	4.977	0.000	
700	56.547	13.578	29.875	0.288
1400	33.394	18.641	47.964	0.285
2100	19.695	22.106	58.199	0.294
2800	11.522	23.828	64.650	0.292
3500	7.070	24.742	68.188	0.290
4200	4.062	25.404	70.534	0.290/0.290

Lauf-Nr. 36, $[\text{O}_2] = 1,0808\text{E-}05 \text{ mol/l}$

$T = 270,72^\circ\text{C}$, $k_1 = 7,384\text{E-}04 \text{ s}^{-1}$

$t/(s)$	[9]%	[69]%	[Peroxide]%	$27k_2k_3^{-1}[\text{O}_2]^{-1}$
0	96.887	3.113	0.000	
700	57.955	17.877	24.168	0.611
1400	34.696	27.166	38.138	0.631
2100	20.715	32.765	46.520	0.637
2900	11.317	36.286	52.397	0.633
3630	6.660	38.400	54.939	0.642
4330	3.978	39.317	56.705	0.638/0.632

Lauf-Nr. 35, $[O_2] = 3,3684E-05$ mol/l

T= 289,78°C, $k_1 = 2,942E-03$ s⁻¹

t/(s)	[9]%	[69]%	[Peroxide]%	$27k_2k_3^{-1}[O_2]^{-1}$
0	74.926	25.074	0.000	
600	13.424	45.600	40.976	0.501
1200	2.196	49.503	48.301	0.506/0.504

Lauf-Nr. 34, $[O_2] = 1,6879E-05$ mol/l

T= 289,78°C, $k_1 = 2,830E-03$ s⁻¹

t/(s)	[9]%	[69]%	[Peroxide]%	$27k_2k_3^{-1}[O_2]^{-1}$
0	67.754	32.246	0.000	
600	12.485	61.788	25.727	1.148
1200	2.271	67.509	30.220	1.167/1.158

Lauf-Nr. 33, $[O_2] = 7,8158E-06$ mol/l

T= 289,78°C, $k_1 = 2,814E-03$ s⁻¹

t/(s)	[9]%	[69]%	[Peroxide]%	$27k_2k_3^{-1}[O_2]^{-1}$
0	63.411	36.589	0.000	
600	11.588	74.553	13.858	2.739
1200	2.166	81.461	16.373	2.741/2.740

Lauf-Nr. 32, $[O_2] = 2,5468E-05$ mol/l

T= 270,78°C, $k_1 = 7.631E-04$ s⁻¹

t/(s)	[9]%	[69]%	[Peroxide]%	$27k_2k_3^{-1}[O_2]^{-1}$
0	95.729	4.271	0.000	
700	55.047	13.343	31.610	0.287
1400	32.231	18.940	48.829	0.300
2100	18.738	21.601	59.661	0.290
2900	10.277	23.912	65.810	0.298
3600	6.087	24.235	69.679	0.287
4300	3.567	25.315	71.118	0.296/0.293

Lauf-Nr. 31, $[O_2] = 1.2868E-05$ mol/l

T= 270,02°C, $k_1 = 7.286E-04$ s⁻¹

t/(s)	[9]%	[69]%	[Peroxide]%	$27k_2k_3^{-1}[O_2]^{-1}$
0	93.754	6.246	0.000	
720	54.761	21.141	15.187	1.150
1440	32.473	30.190	26.989	1.172
2140	19.515	35.217	33.230	1.206
2940	11.123	38.865	36.966	1.211
3640	6.705	40.942	39.195	1.203
4340	3.866	42.042	40.332	1.197/1.190

Lauf-Nr. 30, $[O_2] = 7.4079E-06$ mol/l

T= 269,96°C, $k_1 = 7.136E-04$ s⁻¹

t/(s)	[9]%	[69]%	[Peroxide]	$27k_2k_3^{-1}[O_2]^{-1}$
0	92.572	7.428	0.000	
600	59.917	24.896	15.187	1.150
1400	33.946	39.064	26.989	1.172
2200	19.262	47.509	33.230	1.206
3000	10.824	52.210	36.966	1.211
3800	6.224	54.580	39.195	1.203
4400	3.953	55.715	40.332	1.197/1.190

Lauf-Nr. 29, $[O_2] = 2.4692E-05$ mol/l

T= 280.43°C, $k_1 = 1.541E-03$ s⁻¹

t/(s)	[9]%	[69]%	[Peroxide]%	$27k_2k_3^{-1}[O_2]^{-1}$
0	93.989	6.011	0.000	
600	36.665	24.539	38.796	0.478
1200	14.402	32.183	53.415	0.490
1800	5.863	34.811	59.326	0.485
2420	2.241	35.958	61.801	0.485/0.485

Lauf-Nr. 28, $[O_2] = 1.4189E-05$ mol/l

T= 280.43°C, $k_1 = 1.532E-03$ s⁻¹

t/(s)	[9]%	[69]%	[Peroxide]%	$27k_2k_3^{-1}[O_2]^{-1}$
0	93.370	6.630	0.000	
600	37.028	32.851	30.121	0.871
1200	14.915	43.731	41.354	0.897
1830	5.644	48.155	46.201	0.899/0.883

Lauf-Nr. 27, $[O_2] = 5.4263E-06$ mol/l

T= 280,53°C, $k_1 = 1.515E-03$ s⁻¹

t/(s)	[9]%	[69]%	[Peroxide]%	$27k_2k_3^{-1}[O_2]^{-1}$
0	88.387	11.613	0.000	
600	35.720	48.955	15.325	2.437
1200	14.559	64.370	21.071	2.504
1800	5.769	70.795	23.435	2.525
2420	2.266	73.668	24.067	2.578/2.511

Lauf-Nr. 26, $[O_2] = 4.3263E-06$ mol/l

T= 240,15°C, $k_1 = 7.367E-05$ s⁻¹

t/(s)	[9]%	[69]%	[Peroxide]%	$27k_2k_3^{-1}[O_2]^{-1}$
0	95.594	4.405	0.000	
1400	85.608	7.617	6.775	0.474
2900	76.443	10.620	12.937	0.480
4400	68.639	13.788	17.572	0.534
5900	61.094	16.376	22.530	0.531
7400	54.831	18.523	26.645	0.530
8900	49.218	20.730	30.052	0.543
10700	43.118	23.029	33.853	0.550
12700	37.488	25.332	37.180	0.563/0.526

Lauf-Nr. 25, $[O_2] = 3.3289E-06$ mol/l

T= 240.15°C, $k_1 = 7.384E-05$ s⁻¹

t/(s)	[9]%	[69]%	[Peroxide]%	$27k_2k_3^{-1}[O_2]^{-1}$
0	96.957	3.043	0.000	
1200	87.313	6.272	6.415	0.503
2900	76.980	10.382	12.638	0.581
4600	67.792	14.073	18.135	0.608
6300	59.700	17.372	22.927	0.625
8000	52.773	20.259	26.968	0.638
9700	46.904	23.086	30.009	0.668
11400	41.575	25.475	32.950	0.681/0.615

Lauf-Nr. 24, $[O_2] = 6.7079E-06$ mol/l

T= 240.15°C, $k_1 = 7.357E-05$ s⁻¹

t/(s)	[9]%	[69]%	[Peroxide]%	$27k_2k_3^{-1}[O_2]^{-1}$
0	95.637	4.363	0.000	
1700	84.507	7.271	8.222	0.354
3400	74.021	9.582	16.397	0.318
5100	65.375	11.842	22.782	0.328
6800	57.667	14.104	28.229	0.345
8500	50.970	15.843	33.187	0.346
10200	45.061	17.327	37.612	0.345
11900	39.927	18.790	41.283	0.349
13600	35.069	20.286	44.645	0.357/0.343

Lauf-Nr. 23, $[O_2] = 2.9947E-06$ mol/l

T= 250.05°C, $k_1 = 1.569E-04$ s⁻¹

t/(s)	[9]%	[69]%	[Peroxide]%	$27k_2k_3^{-1}[O_2]^{-1}$
0	89.881	10.119	0.000	
1020	76.457	17.731	5.812	1.310
2000	65.360	23.910	10.730	1.285
3000	55.955	29.428	14.617	1.321
4000	47.828	33.959	18.213	1.310
5000	40.767	37.954	21.278	1.308
6000	34.875	41.447	23.678	1.323
7000	29.897	44.785	25.318	1.369
8100	25.144	47.381	27.475	1.356
9000	21.884	49.263	28.852	1.357
10000	18.668	51.183	30.150	1.362/1.330

Lauf-Nr. 22, $[O_2] = 5.2316E-06$ mol/l

T= 250.05°C, $k_1 = 1.589E-04$ s⁻¹

t/(s)	[9]%	[69]%	[Peroxide]%	$27k_2k_3^{-1}[O_2]^{-1}$
0	95.036	4.964	0.000	
1100	79.982	11.386	8.632	0.744
2100	68.047	16.221	15.733	0.716
3100	58.165	20.434	21.401	0.723
4100	49.530	24.083	26.387	0.726
5100	42.242	27.144	30.615	0.724
6200	35.476	30.131	34.393	0.732
7100	30.682	32.168	37.150	0.732
8100	26.174	34.361	39.465	0.745
9100	22.376	36.097	41.528	0.749
10100	19.180	37.444	43.376	0.750/0.734

Lauf-Nr. 21, $[O_2] = 9.9000E-06$ mol/l

T= 250.05°C, $k_1 = 1.622E-04$ s⁻¹

t/(s)	[9]%	[69]%	[Peroxide]%	$27k_2k_3^{-1}[O_2]^{-1}$
0	96.393	3.607	0.000	
1000	81.487	7.253	11.260	0.324
2000	69.174	10.569	20.257	0.344
3000	58.610	13.320	28.070	0.346
4000	49.774	15.684	34.542	0.350
5000	42.380	17.566	40.053	0.349
6020	35.867	19.360	44.773	0.352
7000	30.531	20.721	48.749	0.351
8100	25.795	22.292	51.914	0.360
9300	21.231	23.416	55.353	0.358
10000	19.019	24.213	56.768	0.363/0.350

Lauf-Nr. 20, $[O_2] = 2.2313E-05$ mol/l

T= 259.91°C, $k_1 = 3.507E-04$ s⁻¹

t/(s)	[9]%	[69]%	[Peroxide]%	$27k_2k_3^{-1}[O_2]^{-1}$
0	96.151	3.849	0.000	
600	77.398	7.285	15.317	0.224
1600	54.388	11.706	33.906	0.232
2600	38.793	14.654	46.553	0.232
3600	27.018	16.446	56.535	0.223
4600	19.093	18.204	62.703	0.229
5600	13.424	19.587	66.988	0.235
6600	9.439	19.868	70.693	0.227
7600	6.688	20.614	72.698	0.231/0.229

Lauf-Nr. 19, $[O_2] = 5.5658E-06$ mol/l

$T = 259.91^\circ C$, $k_1 = 3.358E-04$ s $^{-1}$

t/(s)	[9]%	[69]%	[Peroxide]%	$27k_2k_3^{-1}[O_2]^{-1}$
0	86.087	13.913	0.000	
1000	61.378	26.117	12.505	0.976
2100	42.643	36.147	21.210	1.048
3000	31.475	42.081	26.445	1.065
4200	21.026	47.093	31.881	1.041
5400	14.018	50.984	34.998	1.059/1.038

Lauf-Nr. 18, $[O_2] = 9.4895E-06$ mol/l

$T = 259.91^\circ C$, $k_1 = 3.397E-04$ s $^{-1}$

t/(s)	[9]%	[69]%	[Peroxide]%	$27k_2k_3^{-1}[O_2]^{-1}$
0	90.788	9.212	0.000	
600	73.987	15.370	10.642	0.579
1300	57.995	21.368	20.637	0.586
2100	44.146	26.547	29.307	0.592
2900	33.771	30.646	35.583	0.602
3700	25.813	33.450	40.737	0.595
4560	19.178	36.240	44.583	0.606
5310	14.985	37.813	47.202	0.606
6450	10.104	39.841	50.055	0.612/0.597

Lauf-Nr. 17, $[O_2] = 4.7974E-05$ mol/l

T= 280.33°C, $k_1 = 1.568E-03$ s⁻¹

t/(s)	[9]%	[69]%	[Peroxide]%	$27k_2k_3^{-1}[O_2]^{-1}$
0	97.317	2.683	0.000	
600	38.006	13.358	48.635	0.220
1210	14.825	18.670	66.505	0.240
1810	5.812	20.247	73.941	0.238
2410	2.204	20.833	76.963	0.236/0.234

Lauf-Nr. 16, $[O_2] = 2.5745E-05$ mol/l

T= 280.33°C, $k_1 = 1.505E-03$ s⁻¹

t/(s)	[9]%	[69]%	[Peroxide]%	$27k_2k_3^{-1}[O_2]^{-1}$
0	95.325	4.675	0.000	
560	40.810	22.340	36.790	0.480
1160	16.489	30.722	52.790	0.493
1760	6.652	34.131	59.217	0.497
2360	2.746	35.349	61.905	0.496/0.492

Lauf-Nr. 15, $[O_2] = 1.0932E-05$ mol/l

T= 280.43°C, $k_1 = 1.514E-03$ s⁻¹

t/(s)	[9]%	[69]%	[Peroxide]%	$27k_2k_3^{-1}[O_2]^{-1}$
0	91.905	8.095	0.000	
580	38.731	37.139	24.130	1.204
1180	15.590	49.986	34.424	1.217
1780	6.389	54.949	38.662	1.212
2380	2.473	56.774	40.753	1.194
2980	1.022	57.619	41.359	1.197/1.205

Lauf-Nr. 14, $[O_2] = 6.8447E-06$ mol/l

T = 280.73°C, $k_1 = 1.519E-03$ s⁻¹

t/(s)	[9]%	[69]%	[Peroxide]%	$27k_2k_3^{-1}[O_2]^{-1}$
0	34.213	65.787	0.000	
600	13.712	79.071	7.217	1.841
1200	5.423	84.996	9.582	2.005
1800	2.253	86.604	11.144	1.868
2400	0.886	88.265	10.849	2.072/1.947

Lauf-Nr. 13, $[O_2] = 1.1242E-05$ mol/l

T = 270.37°C, $k_1 = 7.295E-04$ s⁻¹

t/(s)	[9]%	[69]%	[Peroxide]%	$27k_2k_3^{-1}[O_2]^{-1}$
0	77.327	22.673	0.000	
6200	49.305	35.360	15.335	0.827
1220	31.765	43.210	25.025	0.821
1820	20.534	48.137	31.329	0.813
2420	13.423	51.254	35.323	0.809
3020	8.517	53.638	37.846	0.818
3620	5.508	54.872	39.620	0.813/0.817

Lauf-Nr. 12, $[O_2] = 7.1226E-06$ mol/l

T = 270.27°C, $k_1 = 7.235E-04$ s⁻¹

t/(s)	[9]%	[69]%	[Peroxide]%	$27k_2k_3^{-1}[O_2]^{-1}$
0	95.028	4.972	0.000	
600	61.054	23.094	15.851	1.143
1300	36.718	37.036	26.246	1.222
1900	23.853	43.910	32.236	1.208
2520	15.242	49.138	35.620	1.240
3120	9.815	52.340	37.845	1.252
3720	6.467	54.579	38.954	1.273
4320	4.143	55.480	40.377	1.251/1.227

Lauf-Nr. 10, $[O_2] = 5.2500E-05$ mol/l

T = 270.17°C, $k_1 = 7.990E-04$ s⁻¹

t/(s)	[9]%	[69]%	[Peroxide]%	$27k_2k_3^{-1}[O_2]^{-1}$
0	98.520	1.471	0.000	
520	64.530	5.402	30.068	0.131
1120	40.313	8.374	51.314	0.135
1730	24.812	10.240	64.948	0.135
2330	15.359	11.231	73.410	0.133
2930	9.513	12.000	78.487	0.134
3530	5.823	12.354	81.823	0.133/0.133

Lauf-Nr. 9, $[O_2] = 2.0913E-05$ mol/l

T= 270.17°C, $k_1 = 7.447E-04$ s⁻¹

t/(s)	[9]%	[69]%	[Peroxide]%	$27k_2k_3^{-1}[O_2]^{-1}$
0	96.819	3.182	0.000	
500	66.502	11.315	22.183	0.367
1220	38.757	19.275	41.969	0.383
1840	24.383	23.276	52.341	0.384
2440	15.628	25.485	58.887	0.379
3040	9.972	27.382	62.647	0.386
3640	6.407	28.318	65.275	0.385
4240	4.125	28.560	67.315	0.377/0.380

Lauf-Nr. 8, $[O_2] = 2.7974E-05$ mol/l

T= 270.17°C, $k_1 = 7.478E-04$ s⁻¹

t/(s)	[9]%	[69]%	[Peroxide]%	$27k_2k_3^{-1}[O_2]^{-1}$
0	97.859	2.141	0.000	
500	66.063	8.775	25.161	0.264
1100	41.456	14.194	44.350	0.272
1700	26.398	17.513	56.090	0.274
2300	16.899	19.083	64.018	0.265
2900	10.877	20.800	68.323	0.273
3500	6.861	21.529	71.609	0.271
4100	4.608	22.020	73.372	0.271/0.270

Lauf-Nr. 7, $[O_2] = 1.5055E-05 \text{ mol/l}$

$T = 270.07^\circ\text{C}$, $k_1 = 7.226E-04 \text{ s}^{-1}$

$t/(s)$	$[9]\%$	$[69]\%$	$[\text{Peroxide}]\%$	$27k_2k_3^{-1}[O_2]^{-1}$
0	95.972	4.028	0.000	
500	66.559	13.841	19.600	0.501
1100	43.404	22.537	34.059	0.543
1700	27.948	27.925	44.127	0.542
2300	18.169	31.377	50.454	0.542
2900	11.807	33.572	54.621	0.541
3500	7.709	35.303	56.988	0.549
4100	4.942	36.192	58.866	0.541
4700	3.198	36.849	59.953	0.547/0.538

9.3.2 Auswertung der $(27k_2k_3^{-1}[\text{O}_2]^{-1})$ -Mittelwerte gegen $[\text{O}_2]^{-1}$

Temperatur [°C]	$27k_2k_3^{-1}$ [mol/l $\times 10^5$]	Messungen
289.78	2.28 ± 0.02	35, 34, 33
280.43	1.42 ± 0.02	29, 28, 27
280.4	1.36 ± 0.05	17, 16, 15, 14
270.0	0.941 ± 0.006	32, 31, 30
270.17	0.921 ± 0.015	13, 12, 10, 9, 8, 7
259.91	0.600 ± 0.004	20, 19, 18
250.05	0.421 ± 0.002	23, 22, 21
240.15	0.181 ± 0.027	26, 25, 24

Die Werte genügen einer Arrheniusgleichung mit der Aktivierungsenergie 27 ± 3 kcal/mol. Wie die Auftragung (Abb. 47) zeigt, fällt der Wert bei 240°C heraus. Wie der o.a. Fehler zeigen, scheint eine der Messungen bei 240°C besonders fehlerbehaftet zu sein. Die Auswertung ohne die Werte bei 240°C ergibt eine Gerade mit der Aktivierungsenergie $24,4 \pm 2,6$ kcal/mol, die dem Ergebnis der numerischen Auswertung sehr viel näher kommt. (Die Fehlerangaben beziehen sich auf 95% Konfidenz).

9.3.3

Experimentelle und simulierte Produktverteilung (Auswertung entsprechend Schema 17)

GK5 = Sauerstoffkonzentration

87/05/08,
 LAMER: LAUF NR.35, 289,78 C, SAUERSTOFF: 9,3404E-05 MOL/L, R=1: 2.94176E-05

GR (1/5)	GK1	GK2	GK3	GK4	GK5	GK6	GK7	GK8	GK9
	.2767E-02	.3404E-05	.4394E-11	.7551E-02	.3348E-04	.7600E-01	.7788E-03	.1000E-00	.2949E-01

NR	ZEIT (S)	S-A	S-B	S-C	S-D	S-E	S-F	S-G	S-SUMME	RESPONS
1	.0200E+00	START	74,924	22,074	.000	.000	.000	.000	100,00	
2	.0000E+00	EXP.	11,424	49,600	40,976	.000	.000	.000	100,00	
		BEA.	12,818	44,082	40,683	.000	.000	.000	100,00	.250922
3	.1200E+04	EXP.	2,136	49,363	48,301	.000	.000	.000	100,00	
		BEA.	2,136	49,319	48,314	.000	.000	.000	100,00	.221930

MITTL.RESPONS: .245110
 SCHWITT WEITE: 100,000

87/05/09,
 LAMER: LAUF NR.34, 289,79 C, SAUERSTOFF: 1,6879E-05 MOL/L, R=1: 2.82940E-03

GR (1/5)	GK1	GK2	GK3	GK4	GK5	GK6	GK7	GK8	GK9
	.2767E-02	.9497E-09	.4394E-11	.7551E-02	.1689E-04	.7000E-01	.7788E-03	.1000E-00	.1644E-01

NR	ZEIT (S)	S-A	S-B	S-C	S-D	S-E	S-F	S-G	S-SUMME	RESPONS
1	.0300E+00	START	67,734	32,266	.000	.000	.000	.000	100,00	
2	.0000E+00	EXP.	12,483	61,789	29,723	.000	.000	.000	100,00	
		BEA.	12,490	62,118	29,399	.000	.000	.000	100,00	.210880
3	.1200E+04	EXP.	2,271	67,909	30,226	.000	.000	.000	100,00	
		BEA.	2,102	67,213	30,683	.000	.000	.000	100,00	.190831

MITTL.RESPONS: .217057
 SCHWITT WEITE: 100,000

87/05/10,
 LAMER: LAUF NR.33, 289,78 C, SAUERSTOFF: 7,8138E-06 MOL/L, R=1: 2.81345E-03

GR (1/5)	GK1	GK2	GK3	GK4	GK5	GK6	GK7	GK8	GK9
	.2767E-02	.1022E-07	.4394E-11	.7551E-02	.7816E-03	.7000E-01	.7788E-03	.1000E-00	.4691E-01

NR	ZEIT (S)	S-A	S-B	S-C	S-D	S-E	S-F	S-G	S-SUMME	RESPONS
1	.0300E+00	START	53,411	36,589	.000	.000	.000	.000	100,00	
2	.0300E+00	EXP.	11,589	74,553	13,858	.000	.000	.000	100,00	
		BEA.	11,623	74,442	13,734	.000	.000	.000	100,00	.024713
3	.1200E+04	EXP.	3,186	81,481	14,273	.000	.000	.000	100,00	
		BEA.	2,131	81,380	16,491	.000	.000	.000	100,00	.014101

MITTL.RESPONS: .073207
 SCHWITT WEITE: 100,000

87/05/08.

LANGER: LAUF NR.32, 270.07 C, SAUERSTOFF: 2,9488E-05 MOL/L, R=1 7.03126E-04

		GR1	GR2	GR3	GR4	GR5	GR6	GR7	GR8	GR9	
GR (1/5)		.0835E-03	.3392E+06	.4316E+11	.3155E+02	.2347E-04	.1890E-01	.9398E+03	.1000E+09	.3060E+01	
NR	ZCIT (S)	E-A		E-B	E-C	E-D	E-E	E-F	E-G	E-SUMME	RESP
1	.0000E+00	START	75.729	4.271	.000	.000	.000	.000		100.00	
2	.7000E+03	EXP.1	35.047	13.343	31.610		.000	.000		100.00	
		BCR.1	89.994	13.972	30.934		.000	.000		100.00	
3	.1400E+04	EXP.1	32.231	18.940	48.829		.000	.000		100.00	
		BCR.1	32.170	18.900	48.930		.000	.000		100.00	
4	.2100E+04	EXP.1	18.738	21.601	59.661		.000	.000	.00	100.00	
		BCR.1	18.649	21.923	59.428		.000	.000	.00	100.00	
5	.2900E+04	EXP.1	10.277	23.912	65.810		.000	.000	.00	100.00	
		BCR.1	9.998	23.784	66.218		.000	.000	.00	100.00	
6	.3600E+04	EXP.1	6.087	24.233	69.678		.000	.000	.00	100.00	
		BCR.1	5.796	24.621	69.583		.000	.000	.00	100.00	
7	.4300E+04	EXP.1	3.567	25.313	71.118		.000	.000	.00	100.00	
		BCR.1	3.360	25.044	71.596		.000	.000	.00	100.00	

MITTELRESPONS: .293079
SCHRITT WEITE: 100.000

87/05/09.

LANGER: LAUF NR.32, 270.07 C, SAUERSTOFF: 2,9488E-05 MOL/L, R=1 7.03126E-04

		GR1	GR2	GR3	GR4	GR5	GR6	GR7	GR8	GR9
GR (1/5)		.0835E-03	.3389E+06	.4316E+11	.3155E+02	.2347E-04	.1890E-01	.9398E+03	.1000E+07	.3060E+01
NR	ZEIT (S)	E-A	E-B	E-C	E-D	E-E	E-F	E-G	E-SUMME	RESP
1	.0000E+00	START 75.729	4.271	.000	.000	.000	.000		100.00	
2	.7000E+03	EXP.1 35.047 13.343 31.610 BCR.1 89.994 13.972 30.934		.000	.000	.000	.000		100.00	
3	.1400E+04	EXP.1 32.231 18.940 48.829 BCR.1 32.173 18.900 48.930		.000	.000	.000	.000		100.00	
4	.2100E+04	EXP.1 18.738 21.601 39.661 BCR.1 18.649 21.923 39.428		.000	.000	.000	.000		100.00	
5	.2900E+04	EXP.1 10.277 23.912 65.810 BCR.1 9.998 23.784 66.218		.000	.000	.000	.000		100.00	
6	.3600E+04	EXP.1 6.087 24.233 69.678 BCR.1 5.796 24.621 69.583		.000	.000	.000	.000		100.00	
7	.4300E+04	EXP.1 3.567 25.313 71.118 BCR.1 3.360 25.044 71.596		.000	.000	.000	.000		100.00	

MITTELRESPONS: .293079
SCHRITT WEITE: 100.000

87/05/04.

LANGER: LAUF NR.32, 270.07 C, SAUERSTOFF: 2,9488E-05 MOL/L, R=1 7.03126E-04

GR (1/5)	GR1 .0835E-03	GR2 .3389E+06	GR3 .4316E+11	GR4 .3155E+02	GR5 .2347E-04	GR6 .1890E-01	GR7 .9398E+03	GR8 .1000E+08	GR9 .3060E+01	
NR	ZCIT (S)	E-A	E-B	E-C	E-D	E-E	E-F	E-G	E-SUMME	RESP
1	.0000E+00	START 75.729	4.271	.000	.000	.000	.000		100.00	
2	.7000E+03	EXP.1 35.047 13.343 31.610 BCR.1 89.994 13.972 30.934		.000	.000	.000	.000		100.00	
3	.1400E+04	EXP.1 32.231 18.940 48.829 BCR.1 32.179 18.900 48.930		.000	.000	.000	.000		100.00	
4	.2100E+04	EXP.1 18.738 21.601 39.661 BCR.1 18.649 21.923 39.428		.000	.000	.000	.000		100.00	
5	.2900E+04	EXP.1 10.277 23.912 65.810 BCR.1 9.994 23.784 66.218		.000	.000	.000	.000		100.00	
6	.3600E+04	EXP.1 6.087 24.233 69.678 BCR.1 5.796 24.621 69.583		.000	.000	.000	.000		100.00	
7	.4300E+04	EXP.1 3.567 25.313 71.118 BCR.1 3.360 25.044 71.596		.000	.000	.000	.000		100.00	

MITTELRESPONS: .293079
SCHRITT WEITE: 100.000

07/03/19.
LANGER LAUF NR.32, 270.37 C, SAUERSTOFF: 2.5408E-05 MOL/L, K-11 7.63128E-04

		GR1	GR2	GR3	GR4	GR5	GR6	GR7	GR8	GR9
		+0030E-03	+2072E+00	+0310E+11	+3155E+02	+2347E-04	+1890E-01	+5998E+03	+1000E+10	+8000E+01
NR	ZEIT (S)	B-A	B-B	B-C	B-D	B-E	B-F	B-G	B-SUMME	RESP
1	+0300E+00	START 95.739	4.271	.000	.000	.000	.000	.000	100.00	
2	+2000E+00	EXP.: 55.047	13.343	31.610	.000	.000	.000	.000	100.00	
		BER.: 306.494	18.978	30.934	.000	.000	.000	.000	100.00	
3	+1400E+04	EXP.: 32.831	18.940	46.929	.000	.000	.000	.000	100.00	
		BER.: 32.170	18.900	46.930	.000	.000	.000	.000	100.00	
4	+2100E+04	EXP.: 18.738	21.601	59.661	.000	.000	.000	.000	100.00	
		BER.: 18.649	21.622	59.628	.000	.000	.000	.000	100.00	
5	+2900E+04	EXP.: 10.277	23.632	65.818	.000	.000	.000	.000	100.00	
		BER.: 9.908	23.766	65.218	.000	.000	.000	.000	100.00	
6	+3600E+04	EXP.: 6.087	24.235	69.679	.000	.000	.000	.000	100.00	
		BER.: 5.796	24.681	69.263	.000	.000	.000	.000	100.00	
7	+4300E+04	EXP.: 3.867	25.313	71.118	.000	.000	.000	.000	100.00	
		BER.: 3.360	25.044	71.598	.000	.000	.000	.000	100.00	

MITTL.RESPONS: +03079
SCHRITT WEITE: 200.790

07/03/11.
LANGER LAUF NR.31, 270.32 C, SAUERSTOFF: 1.2868E-05 MOL/L, K-11 7.28619E-04

GR (1/5)	GR1 +6011E-03	GR2 +0214E+00	GR3 +0318E+11	GR4 +3155E+02	GR5 +1207E-04	GR6 +1890E-01	GR7 +5998E+03	GR8 +1000E+10	GR9 +8128E+01	
NR	ZEIT (S)	B-A	B-B	B-C	B-D	B-E	B-F	B-G	B-SUMME	RESP
1	+0000E+00	START 94.794	6.246	.000	.000	.000	.000	.000		
2	+7200E+03	EXP.: 44.761 BER.: 39.183	21.341 21.681	24.097 23.216	.000 .000	.000 .000	.000 .000	.000 .000	100.00 100.00	
3	+1440E+04	EXP.: 32.473 BER.: 32.490	30.290 30.595	37.337 36.059	.000 .000	.000 .000	.000 .000	.000 .000	100.00 100.00	
4	+2140E+04	EXP.: 19.919 BER.: 19.602	39.217 39.718	49.288 44.988	.000 .000	.000 .000	.000 .000	.000 .000	100.00 100.00	
5	+2940E+04	EXP.: 11.123 BER.: 10.769	38.885 39.091	50.012 50.204	.000 .000	.000 .000	.000 .000	.000 .000	100.00 100.00	
6	+3640E+04	EXP.: 6.709 BER.: 6.430	40.942 40.646	52.352 52.924	.000 .000	.000 .000	.000 .000	.000 .000	100.00 100.00	
7	+4340E+04	EXP.: 3.866 BER.: 3.641	42.042 41.568	54.092 54.599	.000 .000	.000 .000	.000 .000	.000 .000	100.00 100.00	

MITTL.RESPONS: +991090
SCHRITT WEITE: 100.000

07/03/11.
LANGER LAUF NR.30, 269.90 C, SAUERSTOFF: 7.4070E-06 MOL/L, K-11 7.13639E-04

GR (1/5)	GR1 +6741E-03	GR2 +0429E+06	GR3 +0316E+11	GR4 +3155E+02	GR5 +7408E-03	GR6 +1890E-01	GR7 +9398E+03	GR8 +1000E+10	GR9 +4938E+01	
NR	ZEIT (S)	B-A	B-B	B-C	B-D	B-E	B-F	B-G	B-SUMME	RESP
1	+0000E+00	START 90.972	7.438	.000	.000	.000	.000	.000	100.00	
2	+8000E+03	EXP.: 59.917	24.846	19.187	.000	.000	.000	.000	100.00	
		BER.: 60.235	25.161	14.604	.000	.000	.000	.000	100.00	+511036
3	+1400E+04	EXP.: 33.946	36.044	28.980	.000	.000	.000	.000	100.00	
		BER.: 35.949	36.911	28.946	.000	.000	.000	.000	100.00	+601019
4	+2200E+04	EXP.: 19.262	47.989	39.230	.000	.000	.000	.000	100.00	
		BER.: 19.134	47.881	38.319	.000	.000	.000	.000	100.00	+020278
5	+3000E+04	EXP.: 10.824	51.210	36.946	.000	.000	.000	.000	100.00	
		BER.: 10.784	52.093	36.182	.000	.000	.000	.000	100.00	+079940
6	+3800E+04	EXP.: 4.224	54.380	39.193	.000	.000	.000	.000	100.00	
		BER.: 6.078	54.312	39.610	.000	.000	.000	.000	100.00	+072221
7	+4400E+04	EXP.: 3.493	55.715	40.332	.000	.000	.000	.000	100.00	
		BER.: 5.499	55.594	40.447	.000	.000	.000	.000	100.00	+020748

MITTL.RESPONS: +236288
SCHRITT WEITE: 200.000

87/09/11.

LANGER LAUF NR.30, 269,96 C, SAUERSTOFF: 7,4079E-06 MOL/L, M-1: 7,13635E-04

CK (1/5)	CK1 ,6781E-03	CK2 ,4302E+06	CK3 ,4316E+11	CK4 ,3193E+02	CK5 ,7408E-03	CK6 ,1090E-01	CK7 ,9306E+03	CK8 ,1090E+08	CK9 ,4938E+01	
NR	ZEIT (S)	B-A	B-B	B-C	B-D	B-E	B-F	B-G	B-SUMME	RESP
1	,0000E+00	START 92,972	7,426	,000	,000	,000	,000		100,00	
2	,6000E+03	EXP.: 99,917	24,896	15,187	,000	,000	,000		100,00	,511038
		BER.: 99,917	24,896	15,187	,000	,000	,000		100,00	
3	,1400E+04	EXP.: 33,946	19,044	26,989	,000	,000	,000		100,00	,401810
		BER.: 33,946	19,044	26,989	,000	,000	,000		100,00	
4	,2800E+04	EXP.: 19,262	17,809	33,230	,000	,000	,000		100,00	,029276
		BER.: 19,262	17,809	33,230	,000	,000	,000		100,00	
5	,3600E+04	EXP.: 10,824	32,210	36,966	,000	,000	,000		100,00	,079941
		BER.: 10,824	32,210	36,966	,000	,000	,000		100,00	
6	,3800E+04	EXP.: 6,284	34,980	39,199	,000	,000	,000		100,00	,072223
		BER.: 6,284	34,980	39,199	,000	,000	,000		100,00	
7	,4400E+04	EXP.: 3,993	59,719	40,332	,000	,000	,000		100,00	,020749
		BER.: 3,993	59,719	40,332	,000	,000	,000		100,00	

MITTL.RESPONS: ,236288
SCHRITT WEITE: 100,000

87/05/11.

LANGER LAUF NR.30, 269,96 C, SAUERSTOFF: 7,4079E-06 MOL/L, M-1: 7,13635E-04

CK	CK1	CK2	CK3	CK4	CK5	CK6	CK7	CK8	CK9	
CK (1/5)	,6781E-03	,4304E+06	,4316E+11	,3195E+02	,7408E-03	,1090E-01	,9306E+03	,1090E+08	,4938E+01	
NR	ZEIT (S)	B-A	B-B	B-C	B-D	B-E	B-F	B-G	B-SUMME	RESPON
1	,0000E+00	START 92,972	7,426	,000	,000	,000	,000		100,00	
2	,6000E+03	EXP.: 99,917	24,896	15,187	,000	,000	,000		100,00	,511040
		BER.: 99,917	24,896	14,605	,000	,000	,000		100,00	
3	,1400E+04	EXP.: 33,946	19,044	26,989	,000	,000	,000		100,00	,401801
		BER.: 33,946	19,911	26,949	,000	,000	,000		100,00	
4	,2800E+04	EXP.: 19,262	17,809	33,230	,000	,000	,000		100,00	,029276
		BER.: 19,134	17,591	33,315	,000	,000	,000		100,00	
5	,3600E+04	EXP.: 10,824	32,210	36,966	,000	,000	,000		100,00	,079941
		BER.: 10,764	32,033	37,199	,000	,000	,000		100,00	
6	,3800E+04	EXP.: 6,284	34,980	39,199	,000	,000	,000		100,00	,072223
		BER.: 6,078	34,932	39,163	,000	,000	,000		100,00	
7	,4400E+04	EXP.: 3,993	59,719	40,332	,000	,000	,000		100,00	,020792
		BER.: 3,999	59,999	40,167	,000	,000	,000		100,00	

MITTL.RESPONS: ,236288
SCHRITT WEITE: 100,000

87/05/11.

LANGER LAUF NR.30, 269,96 C, SAUERSTOFF: 7,4079E-06 MOL/L, M-1: 7,13635E-04

CK	CK1 (1/5)	CK2	CK3	CK4	CK5	CK6	CK7	CK8	CK9	
		,6781E-03	,4302E+06	,4316E+11	,3193E+02	,7408E-03	,1090E-01	,9306E+03	,1090E+08	,4938E+01
NR	ZEIT (S)	B-A	B-B	B-C	B-D	B-E	B-F	B-G	B-SUMME	RESPONS
1	,0000E+00	START 92,972	7,426	,000	,000	,000	,000		100,00	
2	,6000E+03	EXP.: 99,917	24,896	15,187	,000	,000	,000		100,00	,511033
		BER.: 99,917	24,896	15,187	,000	,000	,000		100,00	
3	,1400E+04	EXP.: 33,946	19,044	26,989	,000	,000	,000		100,00	,401808
		BER.: 33,946	19,044	26,989	,000	,000	,000		100,00	
4	,2800E+04	EXP.: 19,262	17,809	33,230	,000	,000	,000		100,00	,029276
		BER.: 19,262	17,809	33,230	,000	,000	,000		100,00	
5	,3600E+04	EXP.: 10,824	32,210	36,966	,000	,000	,000		100,00	,079941
		BER.: 10,824	32,210	36,966	,000	,000	,000		100,00	
6	,3800E+04	EXP.: 6,284	34,980	39,199	,000	,000	,000		100,00	,072223
		BER.: 6,284	34,980	39,199	,000	,000	,000		100,00	
7	,4400E+04	EXP.: 3,993	59,719	40,332	,000	,000	,000		100,00	,020790
		BER.: 3,993	59,719	40,332	,000	,000	,000		100,00	

MITTL.RESPONS: ,236288
SCHRITT WEITE: 100,000

87/05/11.

LANGER: LAUF NR.26, 240.15 C, SAUERSTOFF: 4.32636-06 MOL/L, K=1 7.36730E-05

GR	1(5)	GR1 .0009E-04	GR2 .1194E+06	GR3 .4194E+11	GR4 .7300E+01	GR5 .4326E-05	GR6 .2130E-02	GR7 .2932E+03	GR8 .1000E+09	GR9 .1879E+01
NR	ZEIT (S)	START	B-A	B-B	B-C	B-D	B-E	B-F	B-G	RESPONS
1	.0000E+00	START .09.994	4.489	.000	.000	.000	.000	.000	100.00	
2	.1400E+04	EXP.: 09.609	7.617	6.779	.000	.000	.000	.000	100.00	
		BER.: 06.083	7.769	6.192	.000	.000	.000	.000	100.00	.835040
3	.2900E+04	EXP.: 76.643	10.429	12.937	.000	.000	.000	.000	100.00	
		BER.: 76.599	10.493	12.048	.000	.000	.000	.000	100.00	1.140648
4	.4400E+04	EXP.: 68.539	15.186	17.972	.000	.000	.000	.000	100.00	
		BER.: 68.767	13.476	17.397	.000	.000	.000	.000	100.00	.070087
5	.5900E+04	EXP.: 61.094	16.376	22.930	.000	.000	.000	.000	100.00	
		BER.: 61.463	16.490	22.087	.000	.000	.000	.000	100.00	.887827
6	.7400E+04	EXP.: 54.831	18.523	26.643	.000	.000	.000	.000	100.00	
		BER.: 34.936	18.749	26.317	.000	.000	.000	.000	100.00	.169078
7	.8900E+04	EXP.: 49.218	20.738	30.092	.000	.000	.000	.000	100.00	
		BER.: 49.099	20.901	30.100	.000	.000	.000	.000	100.00	.001304
8	.1070E+05	EXP.: 43.118	23.620	33.893	.000	.000	.000	.000	100.00	
		BER.: 426.930	24.975	34.116	.000	.000	.000	.000	100.00	.116020
9	.1270E+05	EXP.: 37.484	25.332	37.188	.000	.000	.000	.000	100.00	
		BER.: 36.441	25.806	37.492	.000	.000	.000	.000	100.00	1.020439

MITTL.RESPONS: .367899
SCHRITT WEITE: 100.000

87/05/11.

LANGER: LAUF NR.29, 240.15 C, SAUERSTOFF: 3.32880E-04 MOL/L, K=1 7.38443E-05

GR	1(5)	GR1 .0009E-04	GR2 .1194E+06	GR3 .4194E+11	GR4 .7300E+01	GR5 .4326E-05	GR6 .2130E-02	GR7 .2932E+03	GR8 .1000E+09	GR9 .1879E+01
NR	ZEIT (S)	START	B-A	B-B	B-C	B-D	B-E	B-F	B-G	RESPONS
1	.0000E+00	START .06.999	3.887	.000	.000	.000	.000	.000	100.00	
2	.1270E+04	EXP.: 07.813	6.272	6.419	.000	.000	.000	.000	100.00	
		BER.: 06.502	6.382	5.116	.000	.000	.000	.000	100.00	3.119113
3	.2900E+04	EXP.: 76.980	10.382	12.638	.000	.000	.000	.000	100.00	
		BER.: 77.790	10.017	11.613	.000	.000	.000	.000	100.00	1.728729
4	.4400E+04	EXP.: 67.798	14.479	16.119	.000	.000	.000	.000	100.00	
		BER.: 66.336	14.336	17.329	.000	.000	.000	.000	100.00	1.023236
5	.6100E+04	EXP.: 59.753	17.372	22.927	.000	.000	.000	.000	100.00	
		BER.: 60.091	17.602	22.347	.000	.000	.000	.000	100.00	.912169
6	.8000E+04	EXP.: 52.773	20.299	26.968	.000	.000	.000	.000	100.00	
		BER.: 52.769	20.469	26.762	.000	.000	.000	.000	100.00	.686401
7	.9700E+04	EXP.: 46.908	23.086	30.009	.000	.000	.000	.000	100.00	
		BER.: 46.369	22.966	30.649	.000	.000	.000	.000	100.00	.649906
8	.1140E+05	EXP.: 41.879	25.479	32.988	.000	.000	.000	.000	100.00	
		BER.: 40.766	25.106	34.058	.000	.000	.000	.000	100.00	1.993997

MITTL.RESPONS: .631053
SCHRITT WEITE: 100.000

87/05/11.

LANGER: LAUF NR.26, 240.15 C, SAUERSTOFF: 6.7679E-06 MOL/L, K=1 7.35673E-05

GR	1(5)	GR1 .0009E-04	GR2 .1194E+06	GR3 .4194E+11	GR4 .7300E+01	GR5 .4326E-05	GR6 .2130E-02	GR7 .2932E+03	GR8 .1000E+09	GR9 .1879E+01
NR	ZEIT (S)	START	B-A	B-B	B-C	B-D	B-E	B-F	B-G	RESPONS
1	.0000E+00	START .05.637	4.363	.000	.000	.000	.000	.000	100.00	
2	.1790E+04	EXP.: 04.507	7.271	6.222	.000	.000	.000	.000	100.00	
		BER.: 04.888	7.687	6.880	.000	.000	.000	.000	100.00	.893410
3	.3400E+04	EXP.: 74.023	9.582	16.397	.000	.000	.000	.000	100.00	
		BER.: 74.369	9.662	15.772	.000	.000	.000	.000	100.00	.507287
4	.5100E+04	EXP.: 69.375	11.842	22.782	.000	.000	.000	.000	100.00	
		BER.: 69.275	12.190	22.299	.000	.000	.000	.000	100.00	.360794
5	.6800E+04	EXP.: 57.667	14.104	28.229	.000	.000	.000	.000	100.00	
		BER.: 57.025	14.120	28.044	.000	.000	.000	.000	100.00	.097734
6	.8500E+04	EXP.: 50.070	15.843	33.187	.000	.000	.000	.000	100.00	
		BER.: 50.990	15.683	33.127	.000	.000	.000	.000	100.00	.009466
7	.1020E+05	EXP.: 45.061	17.327	37.612	.000	.000	.000	.000	100.00	
		BER.: 44.963	17.424	37.008	.000	.000	.000	.000	100.00	.020642
8	.1190E+05	EXP.: 39.427	18.790	41.763	.000	.000	.000	.000	100.00	
		BER.: 39.669	18.789	41.562	.000	.000	.000	.000	100.00	.199874
9	.1360E+05	EXP.: 33.060	20.286	46.645	.000	.000	.000	.000	100.00	
		BER.: 34.402	19.785	45.053	.000	.000	.000	.000	100.00	.267081

MITTL.RESPONS: .241013
SCHRITT WEITE: 100.000

671031-18

LANGER: LAUF NR. 23, 230,05 C, SAUERSTOFF: 2,9947E-06 MOL/L, K-1: 1,96937E-06

NR	ITEM	Q-A	Q-B	Q-C	Q-D	Q-E	Q-F	Q-G	Q-H	Q-I
1	START	99,881	10,119	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	100.00	
2	EXP.	706,437	17,731	9,812	0.000	0.000	0.000	0.000	100.00	
	BCR.	706,933	17,787	9,868	0.000	0.000	0.000	0.000	100.00	
3	EXP.	69,560	23,910	10,790	0.000	0.000	0.000	0.000	100.00	
	BCR.	69,560	24,076	10,848	0.000	0.000	0.000	0.000	100.00	
4	EXP.	59,995	29,428	14,617	0.000	0.000	0.000	0.000	100.00	
	BCR.	59,917	29,963	14,620	0.000	0.000	0.000	0.000	100.00	
5	EXP.	47,828	33,959	18,213	0.000	0.000	0.000	0.000	100.00	
	BCR.	47,849	34,246	17,905	0.000	0.000	0.000	0.000	100.00	
6	EXP.	40,767	37,934	21,278	0.000	0.000	0.000	0.000	100.00	
	BCR.	40,872	38,243	20,982	0.000	0.000	0.000	0.000	100.00	
7	EXP.	34,978	43,847	23,474	0.000	0.000	0.000	0.000	100.00	
	BCR.	34,912	44,633	23,435	0.000	0.000	0.000	0.000	100.00	
8	EXP.	29,997	44,785	25,318	0.000	0.000	0.000	0.000	100.00	
	BCR.	29,821	45,942	25,617	0.000	0.000	0.000	0.000	100.00	
9	EXP.	23,146	47,381	27,479	0.000	0.000	0.000	0.000	100.00	
	BCR.	23,074	47,270	27,538	0.000	0.000	0.000	0.000	100.00	
10	EXP.	21,884	49,263	19,653	0.000	0.000	0.000	0.000	100.00	
	BCR.	21,738	49,199	20,003	0.000	0.000	0.000	0.000	100.00	
11	EXP.	18,668	51,183	30,159	0.000	0.000	0.000	0.000	100.00	
	BCR.	19,385	50,963	30,452	0.000	0.000	0.000	0.000	100.00	

MITTL. RESPONSI: .198971
SCHWITT WEITE: 100.000

87/93/11.

LANGER: LAUF NR.2, 230,35 C, SAUERSTOFF: 9,2310E-06 MOL/L, K=1, 1,58921E-04

SEC (1/5)	CH1 +1444E-03	CH2 +8622E-06	CH3 +4230E-11	CH4 +2121E-06	CH5 +9732E-09	CH6 +991E-07	CH7 +3414E-03	CH8 +1000E+00	CH9 +192E-01	
NR	ZEIT (S)	E-A	E-B	E-C	E-D	E-E	E-F	E-G	E-SUMME	RESID
1	+0000E+00	START	99,036	4,984	0,000	0,000	0,000	0,000	100,00	
2	+1100E+04	EXP.	76,982	11,386	6,632	0,000	0,000	0,000	100,00	
		ERR.	79,759	11,456	8,749	0,000	0,000	0,000	100,00	
3	+2300E+04	EXP.	66,407	14,221	15,733	0,000	0,000	0,000	100,00	
		ERR.	69,071	14,4	15,403	0,000	0,000	0,000	100,00	
4	+3100E+04	EXP.	56,105	20,434	21,401	0,000	0,000	0,000	100,00	
		ERR.	56,071	20,604	21,232	0,000	0,000	0,000	100,00	
5	+6302E+04	EXP.	49,539	24,083	26,387	0,000	0,000	0,000	100,00	
		ERR.	49,539	24,320	26,141	0,000	0,000	0,000	100,00	
6	+9103E+04	EXP.	42,242	27,144	30,615	0,000	0,000	0,000	100,00	
		ERR.	42,261	27,089	30,334	0,000	0,000	0,000	100,00	
7	+6200E+04	EXP.	39,676	32,131	34,793	0,000	0,000	0,000	100,00	
		ERR.	39,463	32,473	34,749	0,000	0,000	0,000	100,00	
8	+7100E+04	EXP.	36,082	36,136	37,150	0,000	0,000	0,000	100,00	
		ERR.	36,739	36,269	36,979	0,000	0,000	0,000	100,00	
9	+8300E+04	EXP.	34,176	34,361	39,469	0,000	0,000	0,000	100,00	
		ERR.	34,237	34,172	39,591	0,000	0,000	0,000	100,00	
10	+9100E+04	EXP.	32,376	36,097	41,329	0,000	0,000	0,000	100,00	
		ERR.	32,362	35,791	41,824	0,000	0,000	0,000	100,00	
11	+1050E+05	EXP.	34,180	37,444	43,374	0,000	0,000	0,000	100,00	
		ERR.	34,094	37,169	43,719	0,000	0,000	0,000	100,00	

MITTL. RESPONSI	183785
SCHNITT WEITE	100.000

07/09/21

LANGER: LAUF NR. 21, 250.05 C, SAUERSTOFF: 9.9000E-06 MOL/L, K-14 1.62171E-04

GR	L1/S1	GR1 GR2 GR3 GR4 GR5 GR6 GR7 GR8 GR9											
		+14845+02 +17306+06 +4736E+11 +1216+02 +9000+05 +5912+02 +3616+03 +1096E+03 +1919E+01											
		ZUIT		E-A	T-B	E-C	T-D	E-E	T-F	E-G		E-SUMME	RESP
1		+0300E+00	START	66.303	3.607	+000	+000	+000	+000			100.00	
		+1093E+04	EXP:	81.847	7.233	11.260	+000	+000	+000			100.00	
			BER:	81.789	7.499	10.764	+000	+000	+000			100.00	
		+2005E+04	EXP:	69.174	10.360	20.257	+000	+000	+000			206.00	
			BER:	69.407	10.722	19.871	+000	+000	+000			100.00	
		+3303E+04	EXP:	50.610	13.320	29.078	+000	+000	+000			100.00	
			BER:	50.895	13.489	27.619	+000	+000	+000			100.00	
		+4000E+04	EXP:	49.774	15.064	34.562	+000	+000	+000			100.00	
			BER:	49.976	15.924	34.200	+000	+000	+000			100.00	
		+5007E+04	EXP:	42.380	17.566	40.053	+000	+000	+000			100.00	
			BER:	42.407	17.602	30.700	+000	+000	+000			100.00	
		+6023E+04	EXP:	35.067	19.360	44.773	+000	+000	+000			100.00	
			BER:	35.407	19.300	44.627	+000	+000	+000			100.00	
		+7000E+04	EXP:	20.531	20.721	48.749	+000	+000	+000			100.00	
			BER:	20.597	20.880	48.578	+000	+000	+000			100.00	
		+8103E+04	EXP:	25.799	22.292	51.914	+000	+000	+000			100.00	
			BER:	25.240	22.101	52.321	+000	+000	+000			100.00	
10		+0300E+04	EXP:	21.230	23.610	35.353	+000	+000	+000			100.00	
			BER:	20.920	23.395	35.712	+000	+000	+000			100.00	
11		+1000E+05	EXP:	19.019	24.213	56.768	+000	+000	+000			100.00	
			BER:	18.056	23.938	57.406	+000	+000	+000			100.00	

MITTL. RESPONS: .276761
SCHRITT WEITE: 100.000

87/09/11.

LANGER: LAUF NR.20, 239.91 C, SAUERSTOFF: 2.2318E-03 MOL/L, K-1: 3.30692E-04

	GR1 .3194E-03	GR2 .2336E+06	GR3 .4276E+11	GR4 .1962E+02	GR5 .2231E-04	GR6 .9260E-02	GR7 .4421E+03	GR8 .1000E+09	GR9 .1465E+01	
NR	ZEIT (S)	S-A	S-B	S-C	S-D	S-E	S-F	S-G	S-SUMME	RESP
1	.0300E+00	START 96.151	3.444	.000	.000	.000	.000		100.00	
2	.6000E+03	EXP.: 77.398 SCR.: 77.824	7.285 7.848	15.317 14.836	.000 .000	.000 .000	.000 .000		100.00 100.00	
3	.1800E+04	EXP.: 56.288 SCR.: 56.693	11.786 11.713	33.708 33.992	.000 .000	.000 .000	.000 .000		100.00 100.00	
4	.2603E+04	EXP.: 36.793 SCR.: 36.437	14.634 14.739	46.553 46.603	.300 .000	.000 .000	.000 .000		100.00 100.00	
5	.3400E+04	EXP.: 27.018 SCR.: 27.013	16.448 16.868	36.333 36.119	.000 .000	.000 .000	.000 .000		100.00 100.00	
6	.4403E+04	EXP.: 19.003 SCR.: 18.984	18.264 18.321	62.703 62.693	.000 .000	.000 .000	.000 .000		100.00 100.00	
7	.5400E+04	EXP.: 13.426 SCR.: 13.342	19.587 19.311	66.988 67.367	.000 .000	.000 .000	.000 .000		100.00 100.00	
8	.6603E+04	EXP.: 9.439 SCR.: 9.378	19.865 19.977	70.493 70.644	.000 .000	.000 .000	.000 .000		100.00 100.00	
9	.7600E+04	EXP.: 6.848 SCR.: 6.590	20.614 20.416	72.698 72.993	.000 .000	.000 .000	.000 .300		100.00 100.00	

MITTELRESPONS:
SCHWITT WEITE: 300.300

87/09/11.

LANGER: LAUF NR.20, 239.91 C, SAUERSTOFF: 3.36398E-06 MOL/L, K-1: 3.39821E-04

GR1	GR2	GR3	GR4	GR5	GR6	GR7	GR8	GR9		
.3194E-03	.2809E+06	.4276E+11	.1962E+02	.9364E-03	.9260E-02	.4421E+03	.1000E+09	.2318E+01		
GR (1/5)	ZEIT (S)	S-A	S-B	S-C	S-D	S-E	S-F	S-G	S-SUMME	RESP
1	.0000E+00	START 96.087	13.913	.000	.000	.000	.000		100.00	
2	.1000E+04	EXP.: 61.378 SCR.: 61.841	26.117 26.329	12.503 11.933	.000	.000	.000		100.00 100.00	
3	.2100E+04	EXP.: 42.643 SCR.: 42.240	36.147 36.204	21.210 21.107	.000	.000	.000		100.00 100.00	
4	.3000E+04	EXP.: 31.479 SCR.: 31.490	42.091 41.994	26.643 26.616	.000	.000	.000		100.00 100.00	
5	.4200E+04	EXP.: 21.026 SCR.: 21.020	47.093 47.237	33.681 31.743	.000	.000	.000		100.00 100.00	
6	.5400E+04	EXP.: 14.018 SCR.: 14.049	50.984 50.795	34.998 35.198	.000	.000	.000		100.00 100.00	

MITTELRESPONS:
SCHWITT WEITE: 300.300

87/09/11.

LANGER: LAUF NR.20, 239.91 C, SAUERSTOFF: 4.68899E-06 MOL/L, K-1: 3.39892E-04

GR (1/5)	GR1 .3194E-03	GR2 .2769E+06	GR3 .4276E+11	GR4 .1962E+02	GR5 .9490E-03	GR6 .9260E-02	GR7 .4421E+03	GR8 .1000E+09	GR9 .2282E+01	
NR	ZEIT (S)	S-A	S-B	S-C	S-D	S-E	S-F	S-G	S-SUMME	RESP
1	.0000E+00	START 96.788	9.212	.000	.000	.000	.000		100.00	
2	.6000E+03	EXP.: 73.987 SCR.: 73.972	13.370 13.984	10.642 10.444	.000	.000	.000		100.00 100.00	
3	.1300E+04	EXP.: 57.489 SCR.: 56.623	21.388 21.329	20.637 20.226	.000	.000	.000		100.00 100.00	
4	.2100E+04	EXP.: 44.146 SCR.: 44.320	26.547 26.778	29.367 28.904	.000	.000	.000		100.00 100.00	
5	.2900E+04	EXP.: 32.771 SCR.: 33.724	30.644 30.732	35.583 35.324	.000	.000	.000		100.00 100.00	
6	.3703E+04	EXP.: 23.813 SCR.: 23.662	33.450 33.761	40.737 40.578	.000	.000	.000		100.00 100.00	
7	.4500E+04	EXP.: 19.178 SCR.: 19.130	36.240 36.146	44.993 44.690	.000	.000	.000		100.00 100.00	
8	.5300E+04	EXP.: 14.985 SCR.: 14.897	37.813 37.766	47.262 47.427	.000	.000	.000		100.00 100.00	
9	.6400E+04	EXP.: 10.104 SCR.: 10.020	39.841 39.490	50.059 50.401	.000	.000	.000		100.00 100.00	

MITTELRESPONS:
SCHWITT WEITE: 300.000

87/05/11.

LANGE: LAUF NR.13, 270,37 C, SAUERSTOFF: 1,3242E-03 MOL/L, K-1: 7,24477E-04

GR (1/2)	GR1 +6989E-03	GR2 +9808E+06	GR3 +4317E+11	GR4 +3199E+02	GR5 +1124E-04	GR6 +1490E-01	GR7 +3908E+03	GR8 +1000E+09	GR9 +2428E+01	
NR	ZEIT (S)	E-A	E-B	E-C	E-D	E-E	E-F	E-G	E-SUMME	RESP
1	+0000E+00	START 27.327	22.673	+000	+000	+000	+000		100.00	
2	+0200E+03	EXP: 59.305	35.280	15.339	+000	+000	+000		100.00	
		BEA: 59.245	35.283	15.372	+000	+000	+000		100.00	+005943
3	+1220E+04	EXP: 31.788	19.210	23.029	+000	+000	+000		100.00	
		BEA: 31.552	19.234	24.954	+000	+000	+000		100.00	+005202
4	+1820E+04	EXP: 30.324	44.137	31.329	+000	+000	+000		100.00	
		BEA: 30.383	44.247	31.189	+000	+000	+000		100.00	+012494
5	+2830E+04	EXP: 13.483	81.894	35.323	+000	+000	+000		100.00	
		BEA: 13.285	51.449	35.263	+000	+000	+000		100.00	+039419
6	+3022E+04	EXP: 8.217	53.638	37.846	+000	+000	+000		100.00	
		BEA: 8.287	53.674	37.940	+000	+000	+000		100.00	+040678
7	+3620E+04	EXP: 3.288	54.872	39.820	+000	+000	+000		100.00	
		BEA: 3.247	51.738	39.714	+000	+000	+000		100.00	+024408

MITTEL-RESPONS:

SCHWITT WERT:

87/05/11.

LANGE: LAUF NR.13, 270,37 C, SAUERSTOFF: 7,1228E-06 MOL/L, K-1: 7,23451E-04

GR (1/5)	GR1 +6930E-03	GR2 +4351E+06	GR3 +4317E+11	GR4 +3199E+02	GR5 +7123E-03	GR6 +1490E-01	GR7 +3908E+03	GR8 +1000E+09	GR9 +4703E+01	
NR	ZEIT (S)	E-A	E-B	E-C	E-D	E-E	E-F	E-G	E-SUMME	RESP
1	+0000E+00	START 32.028	4.972	+000	+000	+000	+000		100.00	
2	+0272E+03	EXP: 61.074 BEA: 61.365	23.094 23.787	15.851 14.928	+000 +000	+000 +000	+000 +000		100.00 100.00	
3	+1300E+04	EXP: 36.718 BEA: 36.634	37.836 37.314	28.246 25.852	+000 +000	+000 +000	+000 +000		100.00 100.00	
4	+1737E+04	EXP: 23.853 BEA: 23.786	43.910 44.327	38.236 31.487	+000 +000	+000 +000	+000 +000		100.00 100.00	
5	+2822E+04	EXP: 15.242 BEA: 15.137	49.138 49.278	35.820 35.959	+000 +000	+000 +000	+000 +000		100.00 100.00	
6	+3122E+04	EXP: 9.813 BEA: 9.775	52.340 52.395	37.843 36.030	+000 +000	+000 +000	+000 +000		100.00 100.00	
7	+3720E+04	EXP: 6.487 BEA: 6.312	54.579 54.051	38.934 36.037	+000 +000	+000 +000	+000 +000		100.00 100.00	
8	+4323E+04	EXP: 4.142 BEA: 4.078	55.480 55.221	40.277 40.703	+000 +000	+000 +000	+000 +000		100.00 100.00	

MITTEL-RESPONS:

SCHWITT WERT:

16,24,7,4,CLP: AA: 323:

7,140615,4640

87/05/11.

LANGE: LAUF NR.10, 270,17 C, SAUERSTOFF: 3,2800E-03 MOL/L, K-1: 7,48490E-04

GR (1/5)	GR1 +6887E-03	GR2 +8808E+06	GR3 +4317E+11	GR4 +3199E+02	GR5 +5250E-04	GR6 +1490E-01	GR7 +3908E+03	GR8 +1000E+09	GR9 +2104E+01	
NR	ZEIT (S)	E-A	E-B	E-C	E-D	E-E	E-F	E-G	E-SUMME	RESP
1	+0000E+00	START 94.320	14.671	+000	+000	+000	+000		99.99	
2	+0200E+03	EXP: 55.520	34.482	30.008	+000	+000	+000		100.00	
		BEA: 55.964	34.949	29.493	+000	+000	+000		100.00	
3	+1120E+04	EXP: 40.313	40.374	31.314	+000	+000	+000		100.00	
		BEA: 40.173	41.303	31.324	+000	+000	+000		100.00	
4	+1720E+04	EXP: 24.812	10.240	44.948	+000	+000	+000		100.00	
		BEA: 24.644	10.304	45.052	+000	+000	+000		100.00	
5	+2330E+04	EXP: 15.399	13.231	73.410	+000	+000	+000		100.00	
		BEA: 15.237	13.343	73.417	+000	+000	+000		100.00	
6	+2920E+04	EXP: 9.313	12.000	78.687	+000	+000	+000		100.00	
		BEA: 8.488	11.925	78.641	+000	+000	+000		100.00	
7	+3330E+04	EXP: 5.423	12.834	81.423	+000	+000	+000		100.00	
		BEA: 5.020	12.232	81.920	+000	+000	+000		100.00	

MITTEL-RESPONS:

SCHWITT WERT:

87/09/11.

LANGER: LAUF NR. 9, 270.17 C, SAUERSTOFF: 8.0913E-05 MOL/L, M-1: 7.44760E-04

NR	ZEIT (S)	GK1 0.087E-03	GK2 0.398E+06	GK3 0.4317E+11	GK4 0.3195E+02	GK5 0.201E-04	GK6 0.1890E-01	GK7 0.9390E+03	GK8 0.1000E+07	GK9 0.2491E+01	Σ-SUMME	RESPONS
1	0.030E+00	START	96.810	3.182	0.000	0.000	0.000	0.300			100.00	
2	0.300E+03	EXP.1	65.502	11.313	22.103	0.000	0.000	0.000			100.00	
		BEZ.1	96.846	11.044	21.770	0.000	0.000	0.000			100.00	0.29389
3	0.122E+04	EXP.1	36.787	19.278	41.969	0.000	0.000	0.000			100.00	
		BEZ.1	36.774	19.204	41.823	0.000	0.000	0.000			100.00	0.03522
4	0.104E+06	EXP.1	24.383	23.274	52.341	0.000	0.000	0.000			100.00	
		BEZ.1	24.373	23.343	52.432	0.000	0.000	0.000			100.00	0.06347
5	0.244E+06	EXP.1	19.628	23.445	58.887	0.000	0.000	0.000			100.00	
		BEZ.1	19.545	23.726	58.729	0.000	0.000	0.000			100.00	0.09863
6	0.304E+06	EXP.1	9.972	27.382	62.667	0.000	0.000	0.000			100.00	
		BEZ.1	9.954	27.281	62.885	0.000	0.000	0.000			100.00	0.09286
7	0.364E+06	EXP.1	6.407	28.318	65.273	0.000	0.000	0.000			100.00	
		BEZ.1	6.323	27.977	65.379	0.000	0.000	0.000			100.00	0.14223
8	0.420E+06	EXP.1	4.125	28.340	67.313	0.000	0.000	0.000			100.00	
		BEZ.1	4.083	28.429	67.341	0.000	0.000	0.000			100.00	0.01847

MITTELRESPONS: 0.17287
SCHRITT WEITE: 100.000

87/09/11.

LANGER: LAUF NR. 2, 270.17 C, SAUERSTOFF: 2.7874E-05 MOL/L, M-1: 7.47700E-04

NR	ZEIT (S)	GK1 0.087E-03	GK2 0.387E+06	GK3 0.4317E+11	GK4 0.3195E+02	GK5 0.207E-04	GK6 0.1890E-01	GK7 0.9390E+03	GK8 0.1000E+07	GK9 0.2491E+01	Σ-SUMME	RESPONS
1	0.030E+00	START	97.639	2.141	0.000	0.000	0.000	0.000			100.00	
2	0.300E+03	EXP.1	69.063	8.775	23.101	0.000	0.000	0.000			100.00	
		BEZ.1	96.287	8.191	24.282	0.000	0.000	0.000			100.00	0.09316
3	0.119E+04	EXP.1	41.689	14.184	44.330	0.000	0.000	0.000			100.00	
		BEZ.1	41.860	14.065	43.575	0.000	0.000	0.000			100.00	0.19231
4	0.170E+04	EXP.1	26.398	17.313	56.090	0.000	0.000	0.000			100.00	
		BEZ.1	26.339	17.361	56.090	0.000	0.000	0.000			100.00	0.09383
5	0.230E+04	EXP.1	16.899	16.083	60.618	0.000	0.000	0.000			100.00	
		BEZ.1	16.573	15.589	63.838	0.000	0.000	0.000			100.00	0.29202
6	0.290E+04	EXP.1	10.877	18.800	68.323	0.000	0.000	0.000			100.00	
		BEZ.1	10.808	18.914	68.793	0.000	0.000	0.000			100.00	0.04041
7	0.330E+04	EXP.1	6.863	21.924	71.609	0.000	0.000	0.000			100.00	
		BEZ.1	6.762	21.547	71.591	0.000	0.000	0.000			100.00	0.16737
8	0.400E+04	EXP.1	4.605	22.020	71.372	0.000	0.000	0.000			100.00	
		BEZ.1	4.528	21.959	71.512	0.000	0.000	0.000			100.00	0.25300

MITTELRESPONS: 0.331759
SCHRITT WEITE: 100.000

87/09/11.

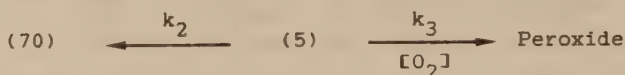
LANGER: LAUF NR. 7, 270.07 C, SAUERSTOFF: 1.9035E-05 MOL/L, M-1: 7.22403E-04

NR	ZEIT (S)	GK1 0.093E-03	GK2 0.398E+06	GK3 0.4318E+11	GK4 0.3192E+02	GK5 0.150E-04	GK6 0.1890E-01	GK7 0.9390E+03	GK8 0.1000E+07	GK9 0.2445E+01	Σ-SUMME	RESPONS
1	0.030E+00	START	95.972	4.020	0.000	0.000	0.000	0.000			100.00	
2	0.300E+03	EXP.1	56.259	13.841	19.800	0.000	0.000	0.000			100.00	
		BEZ.1	96.799	14.424	18.777	0.000	0.000	0.000			100.00	0.07336
3	0.119E+04	EXP.1	43.404	22.337	34.059	0.000	0.000	0.000			100.00	
		BEZ.1	43.137	22.777	33.986	0.000	0.000	0.000			100.00	0.09101
4	0.170E+04	EXP.1	27.940	27.923	46.127	0.000	0.000	0.000			100.00	
		BEZ.1	27.900	28.143	45.848	0.000	0.000	0.000			100.00	0.11423
5	0.230E+04	EXP.1	18.140	31.377	50.454	0.000	0.000	0.000			100.00	
		BEZ.1	18.114	31.590	50.308	0.000	0.000	0.000			100.00	0.06461
6	0.290E+04	EXP.1	11.807	33.972	54.621	0.000	0.000	0.000			100.00	
		BEZ.1	11.725	33.765	54.510	0.000	0.000	0.000			100.00	0.03872
7	0.330E+04	EXP.1	7.709	35.303	56.988	0.000	0.000	0.000			100.00	
		BEZ.1	7.589	35.140	57.271	0.000	0.000	0.000			100.00	0.11101
8	0.410E+04	EXP.1	4.942	36.102	58.660	0.000	0.000	0.000			100.00	
		BEZ.1	4.912	35.901	58.094	0.000	0.000	0.000			100.00	0.09422
9	0.470E+04	EXP.1	3.249	36.840	59.053	0.000	0.000	0.000			100.00	
		BEZ.1	3.179	36.504	60.217	0.000	0.000	0.000			100.00	0.25179

MITTELRESPONS: 0.333257
SCHRITT WEITE: 100.000

9.4 Abschätzung der Mindestbildungsenthalpie von (5)

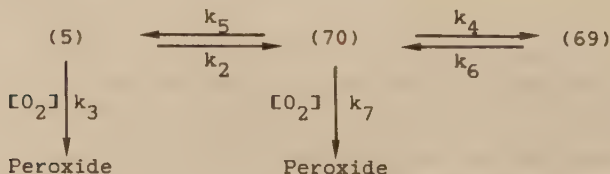
Für (5) ergibt sich mit den kinetischen Daten aus Kap. 4.3 bei einer Sauerstoffkonzentration von 5×10^{-6} mol/l und einer Reaktionstemperatur von 400°C ein Verhältnis von Rückreaktion zu Abreaktion mit Sauerstoff zu größer 100.



$$\frac{k_2}{k_3 [\text{O}_2]} = 133$$

mit $k_2 = 2 \times 10^{15} \exp[-24,0(\text{kcal/mol})/RT] \text{s}^{-1}$
 und $k_3 = 5/27 \times 10^{10} \times T^{1/2} \text{ l mol}^{-1} \text{s}^{-1}$

Dies bedeutet, daß (5) ausgehend von (69) bei 400°C aus dem eingestellten Gleichgewicht abgefangen wurde. Mit der begründeten Annahme, daß weniger als 50% von (69) bei 400°C über (5) mit Sauerstoff abreagieren und den kinetischen Daten von (71)⁸¹⁾ ergibt sich



$$k_7 > k_5 \times k_3/k_2$$

Mit $k_7 = 1,9 \times 10^7 \exp[-11,3(\text{kcal/mol})/RT] \text{s}^{-1}$

und der Annahme, daß der A-Faktor von k_5 gleich 10^{13} ist. ergibt sich für $T = 400^\circ\text{C}$

$$\Delta E_{70.5} > 14,7 \text{ kcal/mol.}$$

Mit dem Enthalpieunterschied zwischen (78) und (71) von $13.5 \text{ kcal/mol}^{81)}$ folgt

$$\Delta E_{69.5} > 28,2 \text{ kcal/mol.}$$

10. Literaturverzeichnis

- [1] a) N.J. Turro, Modern Molekular Photochemistry, Benjamin / Cummings Publishing Co., Inc., 1978
- b) V. Bonacic-Koutecky, J. Koutecky, J. Michel, Angew. Chem. 99 (1987) 216
- [2] W.T. Borden, Diradikals, Wiley-Interscience, 1982
- [3] L. Salem, C. Rowland, Angew. Chem. 84 (1972) 86
- [4] F. Hund, Linienspektren und periodische Systeme der Elemente, Springer-Verlag, Berlin 1927, Seite 124
- [5] E.R. Davidson, in Diradikals, Kap. 2
- [6] J.A. Berson, Acc. Chem. Res. 11 (1978) 446
- [7] D.A. Dougherty, G.J. Snyder, J. Am. Chem. Soc. 107 (1985) 1774
- [8] M.S. Platz, in Diradikals, Kap. 5
- [9] M.S. Platz, J. Am. Chem. Soc. 102 (1980) 1192
- [10] a) W.T. Borden, E.P. Davidson, J. Am. Chem. Soc. 99 (1977) 4587
- b) A.A. Ovchinikov, Theor. Chim. Acta, 47 (1978) 297
- [11] T. Balley, S. Masammune, TH 36 (1980) 343
- [12] K.J. Stone, M.M. Greenberg, J.L. Goodman, K.S. Peters, J.A. Berson, J. Am. Chem. Soc. 108 (1986) 8088
- [13] K.W. Zilm, R.A. Merrill, M.M. Greenberg, J.A. Berson, J. Am. Chem. Soc. 109 (1987) 1567
- [14] W.T. Borden, Ping Du, J. Am. Chem. Soc. 109 (1987) 930
- [15] P. Dowd, W.Chang, Y.H. Paik, J. Am. Chem. Soc. 108 (1986) 7416
- [16] a) P. Du, D.A. Hrovat, W.T. Borden, P.M. Lahti, A.R. Rossi, J.A. Berson, J. Am. Chem. Soc. 108 (1986) 5072
- b) P.M. Lahti, A.R. Rossi, J.A. Berson, J. Am. Chem. Soc. 107 (1985) 4362
- [17] a) M. Bartmann, unveröff.
- b) B. Stevermann, Diplomarbeit Bochum 1984
- [18] I. Wörsdörfer, Diplomarbeit Bochum 1984
- [19] P. Dowd, J. Am. Chem. Soc. 92 (1970) 1066

- [20] a) W.R. Roth, G. Erker, *Angew. Chem.* 85 (1973) 510
 b) G. Erker, Dissertation Bochum 1973
- [21] K. Jehlich, Dissertation Bochum 1980
- [22] U. Kowalczyk, Dissertation Bochum 1986
- [23] P. Dowd, *J. Am. Chem. Soc.* 88 (1966) 2587
- [24] P. Dowd, K. Sachdev, *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 715
- [25] P. Dowd, Y.H. Paik, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 2788
- [26] a) A. Florey, P. Vogel, *Helv. Chim. Acta* 58 (1975) 1488
 b) P. Vogel, A. Florey, *Helv. Chim. Acta* 57 (1974) 200
- [27] C. Mahaim, P.-A. Carrupt, J.-P. Hagenbuch, A. Florey, P. Vogel, *Helv. Chim. Acta* 63 (1980) 1149
- [28] a) J.K. Stille, R. Divakaruni, *J. Org. Chem.* 44 (1979) 3474
 b) J.K. Stille, D.E. James, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 1810
- [29] O. Diels, K. Alder, P. Pries, *Chem. Ber.* 62 (1929) 2081
- [30] J.B. Lee, T.J. Nolan, *Can. J. of Chem.* 44 (1966) 1331
- [31] P.J. Garegg, B. Samuelsson, R. Johnsson, *Synthesis* 1984 168
- [32] E. Bertele, P. Schudel, *Helv. Chim. Acta* 50 (1967) 2445
- [33] Ph.S. Bailey, *Ozonisation in organic Chemistry*, Vol.I, Academic Press, New York 1978, Seite 21
- [34] J.J. Pappe, W.P. Keaveney, E. Gaucher, M. Berger, *THL* 1966 4273
- [35] R.N. Baruah, R.P. Sharma, J.N. Baruah, *Chemistry an Industry* 1983 825
- [36] a) F. Camps, J. Coll, A. Messeguer, M.A. Pericàs, *THL* 1981 3895
 b) F. Camps, J. Coll, A. Messeguer, F. Pujol, *Chem. Letters* 1983 971
- [37] a) P.D. Bartlett, M. Stiles, *J. Am. Chem. Soc.* 77 (1955) 2806
 b) H. Kropf, E. Müller, A. Weickmann, Houben-Weyl, *Methoden der organischen Chemie: Oxidation Teil 1* Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1981, Seite 37-39
- [38] J.P. Nagarkatti, K.R. Ashley, *THL* 1973 4599
- [39] W.S. Trahanovsky, J.R. Gilmore, P.C. Heaton, *J. Org. Chem.* 38 (1973) 760
- [40] G. Ohloff, W. Giersch, *Angew. Chem.* 85 (1973) 401

- [41] J. Gorzynski-Smith, *Synthesis* 1984 629
- [42] a) R.A. Bartsch, *Acc. Chem. Res.* 8 (1975) 239
b) R.A. Bartsch, A.P. Croft, *THL* 1983 2737
- [43] a) G. Ayrey, D. Banard, P.T. Woodbridge,
J. of the Chem. Soc 1962 2089
b) D.L.J. Clive, *TH* 34 (1978) 1049
- [44] P.A. Grieco, S. Gilman, M. Nishizawa,
J. Org. Chem. 41 (1976) 1485
- [45] K.B. Sharpless, N.W. Young, *J. Org. Chem.* 40 (1975) 947
- [46] P.A. Grieco, J.A. Noguez, Y. Masaki, *THL* 1975 4213
- [47] P.G. Gassmann, J.T. Lumb, F.V. Zalar,
J. Am. Chem. Soc. 89 (1967) 946
- [48] R. Russel, unveröff.
- [49] M. Biermann, *Dissertation Bochum* 1977
- [50] T. Teruji, I. Hiroyahi, T. Hiroshi, *THL* 1972 3083
- [51] a) Y. Guindon, C. Yoachim, H.E. Morton,
J. Org. Chem. 49 (1984) 3912
b) Y. Guindon, C. Yoachim, H.E. Morton, *THL* 1983 3969
c) Y. Guindon, H.E. Morton, *J. Org. Chem.* 50 (1985) 5379
- [52] R. Criegee, P. Günther, *Chem. Ber.* 96 (1963) 1564
- [53] a) V.A. Bessonov, P.R. Alikanov, E.N. Gur'yanova,
A.P. Simonov, I.O. Shapiro, E.A. Yakovleva,
A.L. Shalenshtein, *J. Gen. Chem. USSR* 37 (1967) 96
b) V. Halaska, L. Lockmann, D. Lim,
Collect. Czech. Chem. Commun. 33 (1968) 3245
- [54] M.J. Maskornik, *THL* 1972 1797
- [55] A. Chollet, J.-P. Hagenbuch, P. Vogel,
Helv. Chim. Acta 62 (1979) 511
- [56] a) M. Schlosser, Houben-Weyl, *Methoden der organischen Chemie: Alkene, Cycloalkene, Arylalkene, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1972, Seite 164-166*
b) N. Kornblum, R.K. Blackwood,
J. Am. Chem. Soc. 78 (1956) 4037
- [57] J. Stetter, Houben-Weyl, *Methoden der organischen Chemie: Ketone 1, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1973, Seite 790*
- [58] A.I. Meyers, R.L. Nolen, E.W. Collington, T.A. Narwid,
R.C. Strickland, *J. Org. Chem.* 38 (1973) 1974

- [59] Y. Guindon, C. Yoachim, H.E. Morton, *THL* 1983 2969
- [60] A.J. Mancuso, D. Swern, *Synthesis* 1981 165
- [61] A.J. Mancuso, D. Swern, D.S. Brownfain,
J. Org. Chem. 44 (1979) 4148
- [62] J.M. Landesberg, J. Sieczkowski,
J. Am. Chem. Soc. 93 (1971) 972
- [63] S.L. Huang, K. Omura, D. Swern, *Synthesis* 1978 297
- [64] K. Fujii, S. Nakano, E. Fujita, *Synthesis* 1975 276
- [65] J. Barry, G. Bram, G. Decodts, A. Loupy, P. Pigeon,
J. Sansoulet, J. Org. Chem. 49 (1984) 1138
- [66] z.B. D.J. Sam, H.E. Simmon,
J. Am. Chem. Soc. 94 (1972) 4024
- [67] H. Günzler, H. Böck, *IR-Spektroskopie*, Verlag Chemie,
Weinheim 1975, Seite 15, Seite 28
- [68] G. Maier, H.P. Reisenauer, B. Rohde, K. Dehnicke,
Chem. Ber. 116 (1983) 732
- [69] K.L. Tseng, J. Michel, J. Am. Chem. Soc. 99 (1977) 4840
- [70] E. Wassermann, L.C. Snyder, D.A. Yager,
J. Chem. Phys. 41 (1964) 1763
- [71] J. Zuclich, J. Chem. Phys. 52 (1970) 3592
- [72] R. Breslow, H.W. Chang, R. Hill, E. Wassermann,
J. Am. Chem. Soc. 89 (1967) 1112
- [73] s. 2),10),15),16),12),14),100) sowie P.M. Lathi, A.R.
Rossi, J.A. Berson, J. Am. Chem. Soc. 107 (1985) 2273
- [74] W.v.E.Doering,
Proc. Nat. Acad. of Sci. USA 78 (1981) 5279
- [75] R.N. Camp, H.F. King, J.W.Mc Iver Jr., D. Mullally,
M. Page, J. Am. Chem. Soc. 106 (1984) 447
- [76] M. Rossi, K.D. König, D.M. Golden,
J. Am. Chem. Soc. 101 (1979) 1223
- [77] S.C. Clarke, B.L. Johnson, *TH* 27 (1971) 3555
- [78] W. Grimme, H.-J. Rother, *Angew. Chem.* 85 (1973) 512
- [79] J.P. Buxton, R.H. Sohm, C.J.S.M. Simson,
Chem. Phys. Lett. 116 (1985) 1
- [80] a) D.M. Birney, J.A. Berson,
J. Am. Chem. Soc. 107 (1985) 4553

- b) B.F. LeBlanc, R.S. Sheridan,
J. Am. Chem. Soc. 107 (1985) 4554
- [81] B.P. Scholz, Dissertation Bochum 1981
- [82] M. Gisin, E. Rommel, J. Wirz, M.N. Burnett, R.M. Pagni,
J. Am. Chem. Soc. 101 (1979) 2216
- [83] P. Dowd, M. Chow, TH 38 (1982) 799
- [84] a) S.L. Buchwalter, G.L. Closs,
J. Am. Chem. Soc. 101 (1979) 4688
- b) S.L. Buchwalter, G.L. Closs,
J. Am. Chem. Soc. 97 (1975) 3857
- [85] D. Wollweber Dissertation Bochum 1985
- [86] B.Stevermann Dissertation Bochum vorauss. 1988
- [87] H.J. Figge Dissertation Bochum 1987
- [88] W. Grimme, L. Schumachers, W.R Roth, R. Breuckmann,
Chem. Ber. 114 (1981) 3197
- [89] R.G. Ackmann, J. of Gas Chromatoc. 2 (1964) 173
- [90] P.J. Robinson, K.A. Holbrook, Unimolekular Reactions,
Wiley-Interscience, 1972, Seite 164
- [91] G.M. Barrow, Physikalische Chemie Teil I, Bohmann-Verlag,
Wien 1973, Seite 47
- [92] J. Wirz, E. Hasler, E. Gassmann,
Helv. Chim. Acta 68 (1985) 777
- [93] W.R. Roth, H.W. Lennartz, Chem. Ber. 113 (1980) 1806
- [94] W.R. Roth, modifiziertes MM2-Kraftfeld, pers. Mitteilung
- [95] W.H. Mills, I.G. Nixon, J. Chem. Soc., 132 (1930) 2510
- [96] R. Boese, pers. Mitteilung
- [97] D.F. McMillen, D.M. Golden,
Ann. Rev. Phys. Chem. 33 (1982) 493
- [98] J.B. Pedley, R.P. Naylor, J.B. Kirby, Thermodynamical
Data of Organic Compounds 2nd Ed. Capman and Hull 1986
- [99] M. Bartmann, Dissertation Bochum 1980
- [100] W.T. Borden, D.A. Hrovat, Ping Du,
J. Am. Chem. Soc. 108 (1986) 8086
- [101] C.R. Flynn, J. Michel, J. Am. Chem. Soc. 96 (1974) 3280
- [102] H. Hecht, Zeitschrift für anorg. Chemie 254 (1947) 37
- [103] H. North, H. Vahrenkamp,
J. Organomet. Chem. 11 (1968) 399

LEBENS LAUF

24.05.1958 geboren in Hürth-Hermülheim
Eltern Reinhold Langer, Leitstandsfahrer, und
Angela Langer, geb. Heimann
Geschwister 1 Schwester, Lehrerin

1965 - 1968 Katholische Volksschule in Kalscheuren
1968 - 1973 Hauptschule Hürth, Deutschherrenschule
1973 - 1974 Hauptschule Hürth-Gleuel
1974 - 1977 Gymnasium der Gemeinde Hürth
Juni 1977 Erlangung der Hochschulreife
1977 - 1978 Ableistung des Grundwehrdienstes
Okt. 1978 Beginn des Studiums an der Universität
zu Köln, Fachrichtung Chemie

10.07.1984 Erlangung des akad. Grades Dipl. Chemiker
nach Ablegen der Hauptprüfung und
Anfertigung einer Diplomarbeit unter der
Leitung von Herrn Prof.Dr. E. Vogel

1984 - 1985 Beginn einer Dissertation am Institut für
Physiologische Chemie unter der Leitung
von Herrn Prof.Dr.Dr. W. Stoffel

April 1985 Heirat mit Monika Ziech
April 1985 Wechsel an das Institut für Organische
Chemie I der Ruhr-Universität Bochum und
Anfertigung der vorliegenden Dissertation
unter der Leitung von Herrn Prof.Dr. W.R. Roth

